

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-066873  
(43)Date of publication of application : 06.03.1990

09/840130  
#3

(51)Int.Cl. H05B 33/26  
G09F 9/30  
G09F 9/30

(21)Application number : 01-162808 (71)Applicant : EASTMAN KODAK CO  
(22)Date of filing : 27.06.1989 (72)Inventor : SCOZZAFAVA MICHAEL

## (30)Priority

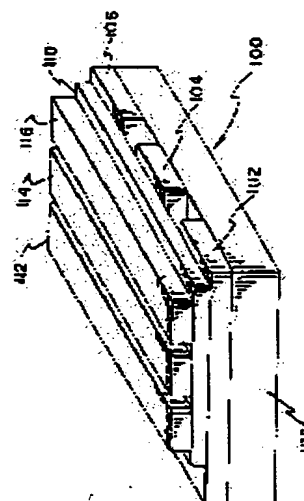
Priority number : 88 211616 Priority date : 27.06.1988 Priority country : US

## (54) ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a very minute pixel region in an electroluminescence device by relatively positioning the strips of a cathode and an anode through an electroluminescence medium so as to overlap them and partly offset them transversely.

**CONSTITUTION:** An anode comprises transparent metal strips 102, 104 and 106 which are arranged parallel at intervals below  $400\ \mu\text{m}$ . An organic electroluminescence medium 110 is arranged over the anode strips. A cathode comprises metal strips 112, 114 and 116 which are transversely arranged parallel at intervals below  $400\ \mu\text{m}$ . The strips of the anode and the cathode forming a row and a line are relatively arranged so as to overlap with each other and be partly offset transversely. The medium 110 in the constitution forms a luminescence region between the electrodes for receiving movable charge carriers from the electrodes. That arrangement allows a pixel size considerably smaller than that obtained by means of a shadow mask.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-66873

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>H 05 B 33/26  
G 09 F 9/30

識別記号

3 4 3  
3 6 5

庁内整理番号

6649-3K  
8838-5C  
8838-5C

⑭ 公開 平成2年(1990)3月6日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全33頁)

⑮ 発明の名称 電界発光デバイス

⑯ 特 願 平1-162808

⑰ 出 願 平1(1989)6月27日

優先権主張 ⑱1988年6月27日⑲米国(US)⑳211616

⑳ 発 明 者 マイケル スコツザフ アメリカ合衆国, ニューヨーク 14613, ロチェスター,  
エイバ セネカ パークウェイ 740  
㉑ 出 願 人 イーストマン コダック アメリカ合衆国, ニューヨーク 14650, ロチェスター,  
ク カンパニー ステイト ストリート 343  
㉒ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電界発光デバイス

## 2. 特許請求の範囲

1. アノード、前記アノード上に塗被せしめられた平面電界発光媒体、および前記平面電界発光媒体上に塗被せしめられたカソードを有する電界発光デバイスであって、

前記平面電界発光媒体が前記アノードに隣接せる有機正孔注入帯域と前記カソードに隣接せる有機電子注入発光帯域とからなり、

前記アノードが前記有機正孔注入帯域に接触せる多数個の横方向に間隔をあけて配置されたストリップからなり、その際、前記ストリップの中心間隔は400μm未満であり、

前記カソードが前記有機電子注入発光帯域に接触せる多数個の横方向に間隔をあけて配置されたストリップからなり、その際、前記ストリップの中心間隔は400μm未満であり、そして

前記カソード及びアノードのストリップが相対

的に整列せしめられていて、互いに関して、一部は重畳しておりかつ一部は横方向にずれていることを特徴とする電界発光デバイス。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ELデバイスとしても知られている電界発光あるいは電場発光(エレクトロルミネセンス)デバイスに関する。さらに詳しく述べると、本発明はマトリクスアドレス方式の有機ELデバイスに関する。

〔従来の技術〕

フラットパネル表示で使用するためのマトリクスアドレス方式の無機電界発光デバイスは文献に記載されている(例えば、L.E.Tannas, Jr., "Flat Panel Displays and CRTs", Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1984 の特に第8節を参照されたい)。これらのデバイスでは、2個の無機誘電体層の間に介在せしめられた、例えばZnSiMn系蛍光体のような多結晶無機蛍光体の薄膜に電界

を加えることによって、発光をひきおこしている。しかし、無機の蛍光体にはある種の欠点がある。例えば、これらの蛍光体は広範囲の分光選択性をもたらさない。さらに、有機のデバイスと比較した場合に、無機蛍光体の薄膜をもったELEDデバイスはその加工が容易ではない。なぜこのことが重要であるかと言うと、ELEDデバイスの輝度(ルミナンス)は電界の強さに依存するからである。したがって、電界発光層の絶縁破壊を惹起するような高電圧を必要とすることなく適切な輝度をもたらす得る非常に薄い電界発光層が望ましい。

ELEDデバイスに有機電界発光材料を使用することは20年間以上にわたって知られており、また、例えばGurneeらの米国特許第 3,172,862号(1965年3月9日発行)に記載されている。有機ELEDデバイスについて記載したその他の早期の文献には次のようなものがある: Gurneeの米国特許第 3,173,050号(1965年3月9日発行); Dresner, "Double Injection Electroluminescence in

Anthracene", RCA Review, Vol.30, pp.322~334, 1969; およびDresner、米国特許第 3,710,167号(1973年1月9日発行)。

有機ELEDデバイスの製作の分野における最も最近の発見としては、アノード(陽極)およびカソード(陰極)を分離している2つの極めて薄い層(膜厚の合計が $<1.0\mu$ )をもったELEDデバイスからのものがある。このELEDデバイスにおいて、一方の層は特に正孔(ホール)を輸送するために選ばれ、そして他方の層は特に電子を輸送しかつデバイスの有機発光帯域として作用させるために選ばれる。このデバイスの場合、先ず最初に、駆動電圧を例えば電界効果型トランジスタの集積回路駆動装置との適合性を満足させる範囲にまで低下させることが可能であった。同時に、これらの低駆動電圧の場合には、その光の出力でもって、通常の周囲照明条件下において表示の観察を行うことが十分に可能であった。以下に典型的な特許を列挙する: Tangの米国特許第 4,356,429号、Van Slykeらの米国特許第4,539,507号およびVan Slyke

(3)

らの米国特許第 4,720,432号。

これらの最近の改良の結果、有機ELEDデバイスを実際に使用する機会が増大した。しかし、現在までのところ、マトリクスアドレス方式の有機ELEDデバイスは入手可能となっていない。特に、小さなピクセル表示を行うことが可能な有機ELEDデバイスの製作は実現されていない。

無機ELEDデバイス(先に引用したTannasの264頁を参照されたい)に用いられたシャドーマスク形成のための気相成長は非常に微細なラインをもったデバイスを製作するのには不十分であった。なぜなら、この方法によって沈着せしめられるラインは非常に粗いものであったからである。ホトリソグラフィもまた考えられたけれども、有機ELEDデバイスを製作するのには不適當であった。なぜなら、かかる方法に一般的に用いられているホトレジスト組成物の場合、電極層内のピンホールを通る電流の漏れによるかもしくは積層構造のエッジ部への浸透によって有機電界発光材料を破壊することが可能な現像液を使用したからである。

(5)

(4)

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、したがって、電極のラインが非常に微細でありかつピクセルのサイズが小さく、そして有機層の損傷を伴わずに加工を行うことが可能な新規なマトリクスアドレス方式の有機ELEDデバイスを提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記した目的は、本発明によれば、アノード、前記アノード上に塗被せしめられた平面電界発光媒体、および前記電界発光媒体上に塗被せしめられたカソードを有する電界発光デバイスであって、前記平面電界発光媒体が前記アノードに隣接せる有機正孔注入帯域と前記カソードに隣接せる有機電子注入発光帯域とからなり、

前記アノードが前記有機正孔注入帯域に接触せる多数個の横方向に間隔をあけて配置されたストリップからなり、その際、前記ストリップの中心間間隔は $400\mu$ 未満であり、

前記カソードが前記有機電子注入発光帯域に接

(6)

触せる多数個の横方向に間隔をあけて配置されたストリップからなり、その際、前記ストリップの中心間隔は 400 $\mu$ m 未満であり、そして

前記カソード及びアノードのストリップが相対的に整列せしめられていて、互いに関して、一部は重畳しておりかつ一部は横方向にずれていることを特徴とする電界発光デバイスによって達成することができる。

本発明の好ましい態様において、記載の EL デバイスは、有機のマトリクスアドレス方式のデバイスばかりではなくて、次のような特徴の 1 つもしくはそれ以上も包含する：

a) 正孔注入帯域とカソードの間の発光帯域の形成が、正孔及び電子の注入の両者を持続することができる有機ホスト物質と正孔-電子再結合にตอบสนองして光を放射する蛍光物質とを有する 1 $\mu$ m 未満の厚さをもった薄膜により行われること。この態様では、光出力の波長が広範囲でありかつ安定性が高レベルである有機のマトリクスアドレス方式のデバイスが提供される。

(7)

の好ましい態様では、分光選択性が可能となる。さらにまた、本発明では、その好ましい態様において、有機のマトリクスアドレス方式の EL デバイスの利点、ならびに前記項目 a)、b) 及び c) において示した追加の利点の 1 つもしくはそれ以上がもたらされる。以下により詳細に記載するけれども、この新しいタイプのデバイスの場合、有機 EL デバイスの加工に適當であると今まで考えられなかった加工技術を用いてそれを製造することが可能になる。

第 1 図は、本発明のマトリクスアドレス方式有機電界発光（または EL）デバイスの一部分を略示したものである。このデバイスにおいて、アノードは、多数個の、横方向に間隔をおいて配置された、平行な、導電性の、透明な金属ストリップ 102、104 及び 106 を有しており、また、これらのストリップは透明なガラス基板 108 上に支承されている。アノードストリップの上には、アノードストリップをカソードから分離するところの有機電界発光媒体 110 が同一平面上に存在する。カソ

(9)

b) アノードに接触せる正孔注入帯域に正孔注入ポルフィリン系化合物を含ませ、正孔輸送芳香族アミンを含有する層を正孔注入化合物と電子注入域の間に介在させること。この態様では、安定性の改良と運転性能の持続という追加の利点が得られる。

c) マトリクスアドレス方式のデバイスのカソードストリップが種々の金属（アルカリ金属を除く）を有し、そして該金属の最低 1 種類が 4 eV 未満の仕事関数を有すること。本発明のこの態様では、カソード及びデバイス全体のすぐれた安定性といった追加の利点が得られる。

この新しいタイプの EL デバイスによって、従来得ることができなかった貴重な性質の組み合わせを得ることができる。このデバイスでは、小サイズのピクセルをもったフラットパネル表示においてマトリクスのアドレッシングが可能となる。さらに加えて、有機電界発光媒体は極めて薄く成膜することができ、したがって低電圧が可能となる。また、特に発光帯域に蛍光物質を含ませる本発明

(8)

ードは、多数個の、横方向に間隔をおいて配置された、平行な、導電性の金属ストリップ 112、114 及び 116 の形をしている。アノードとカソードのストリップは、したがって、行及び列を構成しており、また、相対的に配列せしめられていて、互いに関して、一部は重畳しておりかつ一部は横方向にオフセットして、すなわち、ずれている。第 1 図に示されるように、アノードストリップの主軸は平行であり、また、カソードストリップの主軸も平行である。アノードストリップの主軸は、平面有機電界発光媒体に対して垂直な方向から見た場合、カソードストリップの主軸に角度をつけて整列せしめられており、したがって、アノード及びカソードストリップの主軸は互いに垂直である。しかし、アノード及びカソードストリップの望ましい部分重量と部分オフセットの関係は、それらのストリップの相対的な角度整列を図示した垂直関係とは別のものとする場合に、例えば、アノード及びカソードストリップ主軸を 30° ~ 150° の角度をもって互いに角度をつけて整列する場合

(10)

に、達成することができる。アノード及びカソードストリップは、この図面に示されていないけれども、常用の技法によって外部電源に接続することができる。この電源は、連続した直流の電源であるかしくは交流の電源であることができ、さもなければ、不連続の電源であることができる。カソードに関してアノードに正のバイアスを印加することのできる任意の好都合で常用の電源（任意の望ましいスイッチ回路を含む）を使用することができる。アノード又はカソードのいずれか一方を接地電位とすることができる。

第1図において、平面電界発光媒体110は、その簡略化のために単一の層として示されている。この電界発光媒体のことを“平面”と呼んでいるけれども、それは、この媒体の厚みがその長さ及び幅に比較して非常に小さいからである。第2図及び第3図を参照して以下に詳細に記載するけれども、この平面の電界発光媒体110は、多数の層又は帯域を有することができ、また、それが好ましい。

(11)

電極の逆バイアスの印加は、可動電荷の移行の方向を逆転させ、電荷の注入を中断し、そして光の放射を終らせる。有機ELデバイスを操作する最も普通のモードは、順方向バイアス印加の直流電源を用い、そして光の放射を調節するのに外部電流の中断または変調に頼ることである。

本発明のマトリクスアドレス方式のデバイスにおいて、例えば電気駆動装置のような電源は、アノード及びカソードの行と列によって形成された格子を介して電荷を供給する。ピクセルは、それぞれの行と列が交わったところ、すなわち、アノード及びカソードストリップが重畳せる個所である。ピクセルは、交点にある軸に電荷を与えてしきい値電圧とした場合に発光する。

本発明の有機ELデバイスにおいて、有機電界発光媒体の全体の厚さを1 $\mu$ m(10000Å)未満に制限することによって、電極間で比較的低い電圧を使用しながら、有効な光放射に一致するところの電流密度を保持することが可能である。1 $\mu$ m未満の厚みにおいては、20ボルトの印加電圧は2×

(13)

ELデバイスは、そのアノードがカソードに較べてより高電位である時、順方向バイアスをかけたダイオードとして見るることができる。これらの条件の下において、アノードは正孔（正電荷キャリア）を平面電界発光媒体中へ注入し、一方、カソードは電子を平面電界発光媒体中へ注入する。アノードに接する電界発光媒体の部分したがって正孔注入及び輸送帯域を形成し、一方、カソードと接する発光媒体の部分は電子注入及び輸送帯域を形成する。注入される正孔と電子は各々、反対の電荷をもつ電極の方へ移行する。これは有機電界発光媒体内の正孔及び電子の再結合をもたらす。正孔の充満時、移行電子がその伝導電位から価電子帯へ落ち込む時にエネルギーが光として放出される。従って、有機電界発光媒体は、電極間で、可動性電荷キャリアを各電極から受取る発光帯域を形成する。代替構造の選択に応じて、放出光は、アノードを通して、あるいはカソードを通して、あるいはこれらの両者を通して、電界発光材料から放射させることができる。

(12)

10<sup>3</sup> ボルト/cmより大きい電界電位をもたらす、これは有効な光放射に一致する。以下でより特定の記述する通り、有機電界発光媒体の好ましい厚さは0.1～0.5 $\mu$ m(1000～5000Å)の範囲にあって、印加電圧をさらに下げることもおよび/または電界電位を増大させることを可能とするけれども、これらのことはデバイス組立ての可能性の範囲に十分に含まれるものである。

光透過性の電極を形成するため、有機電界発光媒体の上および/または独立した半透明あるいは透明の支持体、例えば第1図の透明な支持体108の上に多数個の半透明あるいは透明の金属ストリップを形成する。これらのストリップの厚さは、光の透過（あるいは吸光）と導電性（あるいは抵抗）をバランスすることによって決定することができる。光透過性の金属電極を形成する際の実際のバランスは、導電性ストリップの場合、約50～250Åの厚さの範囲にあるということである。もしも電極が光を透過することが意図されないならば、加工において便利と思われるより大きい厚さ

(14)

を使用できる。

第1図に示されるELEDデバイス100、そしてこのようなデバイスのなかの第2図に断面で示されるようなピクセル200は、本発明の好ましい1態様を図示したものである。有機ELEDデバイスの歴史的発展のゆえに、光透過性のアノードを用いることが慣用の方法である。これは、導電性の比較的高い仕事関数の金属または金属酸化物の透明層を上に着させてアノードを形成させた光透過性の絶縁性支持体第1図の108および第2図の201を提供することによって達成される。第1図に示されるように、アノードは、公知な手法によってパターン状のストリップ102、104及び106として形成される。支持体が透明なガラス板である場合、常用のホトリソグラフィーを使用することができる。なぜなら、ガラスやこのような不透明のプラスチックは常用のホトリソグラフィー用現像溶媒によって損傷を被らないからである。このようなストリップの断面203は第2図に示してある。有機電界発光媒体のアノードに直に隣接する部分

(15)

はデバイス200の対応の層205および200に同じであることができる。デバイス200と300の間の顕著な相違点は、後者は有機ELEDデバイスにおいて慣用的に含まれる不透明なカソードの代りに薄い光透過性のカソードストリップを用いていることである。

ELEDデバイス200および300の有機電界発光媒体は単一の有機正孔注入及び輸送層と単一の電子注入及び輸送層とからなると先に記載したけれども、以下に詳述するように、これらの層のそれぞれを多層とすべくさらに努力した場合、デバイスの性能を一段と向上させることができる。多層の電子注入及び輸送層が存在する場合、正孔を受け取る層は、その層の内部において正孔-電子の再結合が行われかつそのためにデバイスの発光帯域を形成する層である。

本発明のマトリクスアドレス方式の有機ELEDデバイスを製作するため、便宜な順序の加工工程の最初として、アノードのストリップを透明基板上に形成する。多数の金属物質が透明又は不透明な

(17)

は、正孔輸送帯域として作用するので、第2図に示されるように、その正孔輸送効率に関して選ばれた有機物質の層205をアノード上に沈着させることによって形成するのが好ましい。正孔輸送層の上には、その電子輸送効率に関して選ばれた有機物質の層207を沈着させる。カソードストリップのあるものの部分209は有機電界発光媒体の電子輸送性の上層の上に載置せしめられる。

第3図は、本発明のもう1つの好ましい態様を示す単一のピクセル300を断面で示したものである。有機ELEDデバイスの発展の歴史的パターンと対照的に、ピクセル300からの光の放射は光透過性のカソード309を介してである。デバイス300のアノードはデバイス200と同じに形成させることができ、それによってアノードおよびカソードの両方を通して光放射を行うことが可能であるが、好ましい形においては、デバイス300に例えば、比較的高い仕事関数の金属のような不透明の電荷伝導性材料を使用してアノードストリップ301を形成する。正孔および電子の輸送層305および307

(16)

アノード材料として有用であるけれども、この目的のために好ましい透明なアノード材料の1種は商標“ネサトロン(Nesatron)”として商業的に入手可能である。この材料は、薄くて透明なインジウム錫酸化物(ITO)の層をガラス上に形成したものである。透明な導電性層は、好ましくは、約0.1~1.0μmの厚さを有している。ガラスシートを所望の寸法に切断し、そして次に洗浄及び研磨を行う。導電性層を狭くて平行なアノードストリップからなる所望のパターンに変形するが、このパターンニングは常用のエッチング技法を用いて行う。手法の一例を示すと、1)シートをジクロロメタン中で洗浄にし、2)洗浄にした組成物にホトレジスト組成物を塗布し、3)塗布の完了したシートを回転乾燥し、4)被膜を80℃で30分間にわたってベークし、5)被膜を所望のラインパターンをもったマスクと接触させ、UV光に3秒間にわたって露光し、そして6)露光後の被膜を約60秒間にわたって溶媒と接触させることによって現像し、次にローヘブタンですすぎ、風乾する。

(18)

透明なアノードストリップを透明基板上に形成した後、有機電界発光材料の薄膜をアノードストリップの上に、好ましくは真空蒸着法を用いて、被着させる。以下に詳しく述べるように、特定の材料ではマトリクスアドレス方式のELデバイスと組み合わせる特別の長所が得られるけれども、多種多様のかかる有機材料を使用することが可能である。この有機材料は、一例を示すと、例えば芳香族第3アミンのような正孔輸送化合物の第1の層、そして例えばキレート化オキシノイド化合物のような電子輸送化合物の第2の層（これが発光帯域を構成する）を有する。これらの2つの層を、蒸着法によって、加熱した石英ボートから被着させることができる。次いで、この有機電界発光材料の最上層の上にカソード材料の薄くて均一な層を被着させる。このカソードに適当な材料及び膜厚は以下において詳細に記載する。

次いで、カソード層をバターンニングしてアノードストリップの方向に対して垂直な方向に延在する狭いストリップを得るため、ホトリソグラフィ

ーを使用する。この目的のために、架構可能なホトレジストの組成物を連続した層の形でカソード層上に塗布する。ホトレジスト組成物をカソード層に適用する好ましい1方法はスピコート法である。例えばナイフコート法のようなその他の方法も使用可能であるが、基板に引掻き傷を入れないように注意することが肝要である。光開始剤と混合して溶媒から塗布し、次いでUV光によって重合及び架構させることができる特に有用な部類に属する重合可能及び架構可能な単量体は、例えば、米国特許第 4,322,490号及び同第 4,619,890号に開示されている。特に有用なものは、米国特許第 4,619,890号に開示されているベンゼントリカルボン酸アルキルアクリル酸エステルである。これらの単量体を、例えばアミン開始剤のような光開始剤及び3-ケトクマリン増感剤と一緒に、例えば2-エトキシエタノールエタノールのような溶剤（ELデバイスの有機電界発光材料を溶解しないもの）中で混合する。有用な光開始剤及び溶剤の例は先に引用した米国特許のなかに開示さ

(19)

(20)

れている。

本発明のマトリクスアドレス方式の有機ELデバイスは、その最も広い面において、ELデバイスに相当する任意の有機電界発光材料と任意の電極材料を使用することができる。本発明のデバイスは、しかし、先に参照した好ましい材料の1種類もしくはそれ以上を組み合わせることでデバイスの製作に用いた場合により大きな利点をもたらすことができる。すなわち、(a)発光物質を含有する薄膜の発光帯域、(b)アノードと接触する正孔注入ポルフィリン系化合物を含有する層、および/または(c)低い仕事関数を有する最低1種類の金属（アルカリ金属以外）を有するカソード。発光帯域に蛍光物質が含まれないような場合には、電界発光材料は、しかし、以下において蛍光物質用のホスト物質として開示するようないろいろな有機物質を任意に有することができる。

発光帯域に蛍光物質が含まれるような好ましい態様において、前記発光帯域は薄膜であり（ここで、“薄膜”なる語は、1μm未満の厚さをもった

ものを指すために用いられる）、また、この薄膜は、正孔及び電子の注入を持続することが可能な有機ホスト物質、そして正孔-電子再結合にตอบสนองして光の放射が可能な蛍光物質を含有する。発光帯域は、その有機電界発光媒体全体が1μm未満、好ましくは1000Å未満の厚さであることができるよう、50~5000Å、最適には100~1000Åの範囲の厚さを保持するのが好ましい。

ホスト物質は、有機ELデバイスの薄膜発光帯域の活性成分として従来用いられる物質のどれからでも便宜に形成させることができる。薄膜の形成に使用するのに適するホスト物質の中にはジアリールブタジエンおよびスチルベンであり、またこれらの物質は先に引用のTangの米国特許4,356,429によって開示されているようなものである。

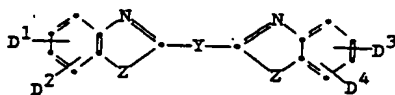
使用できるさらに他の薄膜形成ホスト物質は蛍光増白剤、特に上記引用のVan Slykeらの米国特許第 4,539,507号によって開示されているものである。有用である蛍光増白剤は、次の構造式(I)又は(II)を滴たすものを含み、

(21)

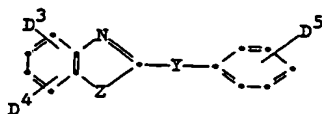
(22)



(I)



(II)



式中、 $D^1$ 、 $D^2$ 、 $D^3$ 、および $D^4$ は独立に水素；炭素原子数が1から10の飽和脂肪族、例えば、プロピル、i-ブチル、ヘプチルなど；炭素原子数が6から10のアリール、例えば、フェニルおよびナフチル；あるいはクロロ、フルオロなどのようなハロゲンであるか、あるいは、 $D^1$ と $D^2$ 、あるいは $D^3$ と $D^4$ 、は一緒に組み合わせ、例えばメチル、エチル、プロピルなどのような1個から10個の炭素原子を有する少くとも一つの飽和脂肪族基を任意的に担持する縮合芳香族環を完成させるのに必要な原子からなり；

(23)

$m$ は0から4の整数であり、

$n$ は6個から10個の炭素原子のアリーレン基、例えばフェニレンおよびナフチレンであり、そして

$D^5$ は水素；1個から10個の炭素原子を有する飽和脂肪族置換基、例えばアルキル置換基；6個から10個の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニルまたはナフチル；あるいは、クロロまたはフルオロのようなハロ置換基であり、

$D^6$ は例えばフェニルまたはナフチルのような6個から10個の炭素原子を有するアリーレン基であり、

$Z'$ と $Z''$ は独立にNまたはCHである。

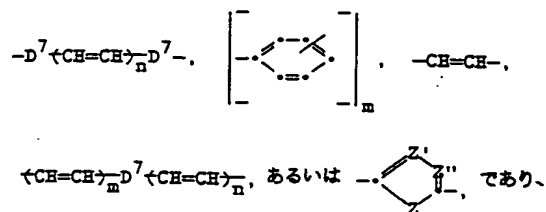
ここで用いるとき、「脂肪族」とは置換された脂肪族並びに非置換の脂肪族を含む。置換脂肪族の場合の置換基は1個から5個の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピルなど；6個から10個の炭素原子を有するアリール基、例えば、フェニルおよびナフチル；例えばクロロ、フルオロなどのようなハロゲン；ニトロ基；

(25)

$D^7$ は例えばメチル、エチル、n-エイコシルなどのような1個から20個の炭素原子を有する飽和脂肪族基；6個から10個の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニルおよびナフチル；カルボキシル；水素；シアノ、あるいはハロゲン例えばクロロ、フルオロなどであり、ただし、式(II)において、 $D^1$ 、 $D^4$ および $D^5$ の少くとも2つは3個から10個の炭素原子を有する飽和脂肪族基、例えば、プロピル、ブチル、ヘプチルなどであり、

$Z$ は-O-、-N( $D^4$ )-、あるいは-S-であり、そして

$Y$ は



これらの式において、

(24)

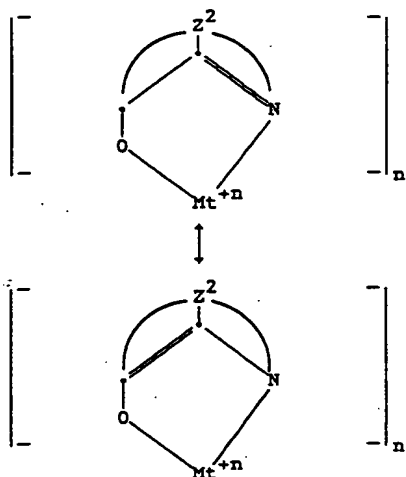
および1個から5個の炭素原子を有するアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシなどを包含する。

有用であることが期待されるさらに他の蛍光増白剤はChemistry of Synthetic Dyes, 1971, 618-637ページおよび640ページにおいて列挙されている。まだ薄膜形成性でないものの一端又は両端の環に脂肪族成分を結合させることによってそのものを薄膜形成性にすることができる。

本発明の有機ELデバイスの発光帯域を形成するための特に好ましいホスト物質は金属キレート化オキシノイド化合物であり、オキシシン（これはまた普通には8-キノリノールあるいは8-ヒドロキシキノリンとよぶ）のキレートを包含する。このような化合物は両方とも高水準の性能を示し、薄膜の形に容易に加工可能である。推奨されるオキシノイド化合物の例は次の構造式(III)を満たすものである：

(26)

(III)



式中、Mt は金属を表わし、

n は 1 から 3 の整数であり、

Z<sup>2+</sup> は各々の存在個所で独立に、少なくとも 2 個の縮合芳香族環をもつ核を完成する原子を表わす。

(27)

- HM-1 アルミニウムトリオキシシン  
〔別名、トリス(8-キノリノール)アルミニウム〕
- HM-2 マグネシウムビスオキシシン  
〔別名、ビス(8-キノリノール)マグネシウム〕
- HM-3 ビス〔ベンゾ〔f〕-8-キノリノール〕  
亜鉛
- HM-4 ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキサイド
- HM-5 インジウムトリオキシシン  
〔別名、トリス(8-キノリノール)インジウム〕
- HM-6 アルミニウムトリス(5-メチルオキシシン)  
〔別名、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム〕
- HM-7 リチウムオキシシン  
〔別名、8-キノリノールリチウム〕
- HM-8 ガリウムトリオキシシン  
〔別名、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム〕
- HM-9 カルシウムビス(5-クロロオキシシン)  
〔別名、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム〕
- HM-10 ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン〕
- HM-11 ジリチウムエビンドリジオン
- HM-12 1,4-ジフェニルブタジエン

(29)

前記から、金属は 1 価、2 価、または 3 価の金属であり得ることが明らかである。かかる金属は、例えば、リチウム、ナトリウムまたはカリウムのようなアルカリ金属；マグネシウムまたはカルシウムのようなアルカリ土類金属；あるいは硼素またはアルミニウムのような土類金属であることができる。一般的には、有用キレート用金属であることが知られている 1 価、2 価または 3 価の金属を任意に用いることができる。

Z<sup>2+</sup> は少なくとも 2 個の縮合芳香族環を含む複素環を完成し、その中の一つはアゾール環またはアジン環がある。必要に応じて、脂肪族環および芳香族環の両方を含む追加の環を前記の二つの必要環と一緒に縮合させることができる。作用の改善もなく分子の嵩が増大することを避けるために、環原子の数は 18 個またはそれ以下で保つのが好ましい。

薄膜を形成させるために使用可能である有用なホスト物質の例としては次のようなものがある：

(28)

- HM-13 1,1,4,4-テトラフェニルブタジエン
- HM-14 4,4'-ビス〔5,7-ジ(1-ベンチル)-2-ベンズオキサゾリル〕-スチルベン
- HM-15 2,5-ビス〔5,7-ジ(1-ベンチル)-2-ベンズオキサゾリル〕-チオフェン
- HM-16 2,2'-(1,4-フェニレンジビレン)ビスベンゾチアゾール
- HM-17 4,4'-(2,2'-ビスチアゾリル)ビフェニル
- HM-18 2,5-ビス〔5-( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)-2-ベンズオキサゾリル〕-チオフェン
- HM-19 2,5-ビス〔5,7-ジ(1-ベンチル)-2-ベンズオキサゾリル〕-3,4-ジフェニルチオフェン
- HM-20 トランススチルベン

上記列挙のホスト物質はすべて正孔および電子の注入にตอบสนองして光を放射することが知られている。正孔-電子再結合にตอบสนองして光を放射し得る蛍光物質の少量をホスト物質と混合することにより、その発光帯域から放射される光の色相を変化させることができる。理論上は、もしも正孔-電

(30)

子再結合に対して正確に同じ親和度をもつホスト物質および蛍光物質を混合用に見出し得るとすれば、各物質は発光帯域中の正孔および電子の注入時に光を放射するはずである。光放射の感知できる色相は両方の放射を肉眼的に積算したものである。

ホスト物質と蛍光物質をこのようにバランスさせることはきわめて制約があるので、光放射に対して好都合な部位を与えるように蛍光物質を選択することが好ましい。光放射についての好ましい部位を与える極く少量の蛍光物質だけが存在する場合には、その蛍光物質に帰せられる新しいピーク強度波長の発光に好都合であるようにホスト物質について代表的であるピーク強度波長の発光を全く除くことができる。この効果を達成するのに十分な蛍光物質の最小割合はホスト物質および蛍光物質の特定の選択によって変動するが、いかなる場合でも、ホスト物質のモル数を基準にして約10モル%以上の蛍光物質を用いる必要はなく、また、1モル%より多量の蛍光物質を用いることも

(31)

の還元電位の比較である。光放射の波長をシフトさせることが示されている蛍光物質はホスト物質よりも小さい負の還元電位を示した。還元電位は、エレクトロン・ボルトで測定されるが、文献中でそれらの測定法の各種とともに広く報告されている。望まれるのは、絶対値ではなく還元電位の比較であるので、還元電位測定用の許容される技法はどれでも、蛍光物質とホスト物質の還元電位の両方が同じように測定される限り使用できることが明らかである。好ましい酸化還元電位測定の技法はR.J.Cox の Photographic Sensitivity (Academic Press, 1973年、15章) によって報告されている。

ホスト物質中に存在するときに光放射の色相を変えることができる蛍光物質を選ぶための第二の重要な関係は、この二つの物質のバンドギャップ電位の比較である。分子のバンドギャップ電位はその基底状態とはじめの一重項状態とを分離するエレクトロンボルト (eV) としての電位差としてみなされる。バンドギャップ電位とそれらの測定

(33)

ほとんど必要でない。他方、蛍光物質が存在しない場合に光を放射することができるホスト物質のどれについても、蛍光物質をきわめて少量、例えばホスト物質を基準に約 $10^{-3}$ モル%未満へ制限することは、ホスト物質の特征的波長における発光の保持を可能にすることになる。このように、光放射にとって好ましい部位を与えることができる蛍光物質の割合を選ぶことによって、発光波長の完全なシフトあるいは部分的なシフトを実現することができる。このことは、本発明のELデバイスのスペクトル発光が選択されかつ使用すべき用途に適するよう釣合わされることを可能にする。

光放射に好都合な部位を与えることができる蛍光物質の選択は蛍光物質の性質をホスト物質の性質と関係づけることを包含する。ホスト物質は注入される正孔と電子のためのコレクタとして見ることができ、蛍光物質は光放射のための分子部位を提供する。ホスト物質中に存在する時に光放射の色相を変化させることができる蛍光物質を選択するための一つの重要な関係は、その二つの物質

(32)

法は文献中に広く報告されている。ここで報告されるバンドギャップ電位は、吸収ピークに対して長波長側へ偏移しており吸収ピークの大きさの1/10の大きさのものである吸収波長においてエレクトロンボルト (eV) で測定したものである。望まれるのはそれらの絶対値でなくバンドギャップ電位の比較であるので、蛍光物質とホスト物質のバンドギャップがともに同様に測定される限り、許容されているいかなるバンドギャップ測定法でも使用できる。一つの代例的な測定法はF.GutmanおよびL.E.Lyonsによる Organic Semiconductor (Wiley, 1967年、5章) によって開示されている。

蛍光物質の不存在において自ら光を放射することができるホスト物質が選ばれる場合には、ホスト物質単独の特征的な発光の波長における光放射の抑制と蛍光物質について特徴的である波長における発光の増進は、ホスト物質と蛍光物質とのスペクトルの結合が得られる時におこることが観察された。スペクトルの結合とはホスト物質単独について特徴的である発光の波長とホスト物質の不

(34)

存在下における蛍光物質の光吸収の波長との間にオーバーラップが存在することを意味する。最適のスペクトル的結合は、ホスト物質単独の最大発光が蛍光物質単独の最大吸収と±25nm以内で合致するときにおこる。実際において、有利なスペクトル的結合は、ピークの幅とそれらの短波長側および長波長側の傾斜とに応じて、ピーク発光波長と吸収波長とが100nm までまたはそれをこえる程度までだけ異なっている場合におこり得る。ホスト物質および蛍光物質の間で最適より劣るスペクトル的結合が期待される場合には、蛍光物質の短波長側偏移よりも長波長側偏移の方がより効果的結果をもたらす。

上述の説明は、正孔および電子の注入にตอบสนองして自ら光を放射することが知られているホスト物質に言及することによってなされてきたが、事実、ホスト物質自体による光放射は、蛍光物質による光放射が上記記述の各種の関係のどれか一つまたは組合せに好都合である場合に、完全に止むことができる。光放射の役割を蛍光物質へ転嫁するこ

とはホスト物質の選択のさらにより広い範囲を可能にすることが理解される。例えば、光を放射するよう選ばれる物質についての一つの基本的要件は、その物質が放射する波長の光について低い吸収係数を示して内部的吸収を避けねばならないということである。本発明は、正孔および電子の注入を持続することができるがしかし自らは効果的に光を放射することができないホスト物質をマトリクスアドレス方式のELデバイスにおいて使用することを可能とする。

有用である蛍光物質は、ホスト物質と混合することができかつ本発明のELデバイスの発光域を形成する上述の厚さ範囲を満足させる薄膜に加工することができる物質である。結晶質のホスト物質は自体薄膜形成に適合しないが、ホスト物質中に存在する蛍光物質の限定された量は単独では薄膜形成をなし得ない蛍光物質の使用を可能にする。好ましい蛍光物質はホスト物質と一緒に共通の相を形成する物質である。蛍光材料は好ましい部類の蛍光物質を構成するが、それは、染料がホ

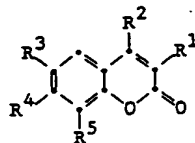
(35)

(36)

スト物質中での分子レベル分布に合致するからである。ホスト物質中に蛍光染料を分散させるための便利な技法は任意に使用し得るけれども、好ましい蛍光染料はホスト物質と一緒に蒸着させることができる染料である。先に記述したその他の規準が満たされると仮定すると、蛍光レーザー染料が、本発明の有機ELデバイスで使用するための特に有用な蛍光物質であることが認められる。

蛍光染料の一つの好ましい部類は蛍光クマリン染料である。特に好ましい蛍光クマリン染料の中には次式(IV)を満たすものがある：

(IV)



式中、

R<sup>1</sup> は水素、カルボキシ、アルカノイル、アルコキシカルボニル、シアノ、アリール、および複

素環芳香族の基から成る群から選ばれ、

R<sup>2</sup> は水素、アルキル、ハロアルキル、カルボキシ、アルカノイル、およびアルコキシカルボニルから成る群から選ばれ、

R<sup>3</sup> は水素とアルキルから成る群から選ばれ、

R<sup>4</sup> はアミノ基であり、そして

R<sup>5</sup> は水素であり、

あるいは、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> とは一緒になって縮合炭素環を形成し、そして/または

R<sup>3</sup> を形成するアミノ基は R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> の少くとも一つと一緒に縮合環を完成する。

各々の場合におけるアルキル成分は1個から5個、好ましくは1個から3個の炭素原子を含む。アリール成分は好ましくはフェニル基である。縮合炭素環状環は好ましくは五員環、六員環または七員環である。複素環式芳香族基は、炭素原子と、酸素、硫黄および窒素から成る群から選ばれる1個または2個の複素原子とを有する五員または六員の複素環を含む。アミノ基は一級、二級、または三級のアミノ基であることができる。アミノ窒

(37)

(38)

素が隣接置換基と一緒に縮合環を完成するとき、その環は好ましくは五員環または六員環である。例えば、R<sup>5</sup> は窒素原子が1個の隣接置換基 (R<sup>4</sup> または R<sup>3</sup>) と単一環を形成するときにはピラン環の形をとり、窒素原子が隣接置換基 R<sup>4</sup> および R<sup>3</sup> と一緒に環を形成するときにはジロリジン環 (クマリンの縮合ベンゾ環を含む) の形をとることができる。

以下はレーザー染料として有用であることが知られる蛍光クマリン染料の例である。

- FD-1 7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリン  
FD-2 4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン  
FD-3 4-メチルウムベリフェロン  
FD-4 3-(2'-ベンゾチアゾリル)-7-ジメチルアミノクマリン  
FD-5 3-(2'-ベンズイミダゾリル)-7-N, N-ジメチルアミノクマリン  
FD-6 7-アミノ-3-フェニルクマリン  
FD-7 3-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-7-N, N-エチルアミノクマリン

(39)

- FD-20 9-アセチル-1, 2, 4, 5, 3 H, 6 H, 10 H-テトラヒドロ-8-ベンゾピラノ [9, 9 a, 1-g h] キノリジノ-10-オン  
FD-21 9-シアノ-1, 2, 4, 5, 3 H, 6 H, 10 H-テトラヒドロ-8-ベンゾピラノ [9, 9 a, 1-g h] キノリジノ-10-オン  
FD-22 9-(1-ブトキシカルボニル)-1, 2, 4, 5, 3 H, 6 H, 10 H-テトラヒドロ-8-ベンゾピラノ [9, 9 a, 1-g h] キノリジノ-10-オン  
FD-23 4-メチルビベリジノ [3, 2-g] クマリン  
FD-24 4-トリフルオロメチルビベリジノ [3, 2-g] クマリン  
FD-25 9-カルボキシ-1, 2, 4, 5, 3 H, 6 H, 10 H-テトラヒドロ-8-ベンゾピラノ [9, 9 a, 1-g h] キノリジノ-10-オン  
FD-26 N-エチル-4-トリフルオロメチルビベリジノ [3, 2-g] クマリン

蛍光染料のもう一つの好ましい部類は蛍光性の4-ジシアノメチレン-4 H-ピランおよび4-ジシアノメチレン-4 H-チオピラン (以後は蛍光性ジシアノメチレンピラン染料および蛍光性ジシアノメチレンチオピラン染料とよぶ) である。

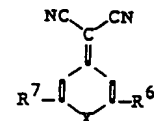
(41)

- FD-8 7-ジエチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン  
FD-9 2, 3, 5, 6-1 H, 4 H-テトラヒドロ-8-メチルキノラジノ [9, 9 a, 1-g h] クマリン  
FD-10 シクロペンタ [c] ジュロリジノ [9, 10-3] -11 H-ピラン11-オン  
FD-11 7-アミノ-4-メチルクマリン  
FD-12 7-ジメチルアミノシクロペンタ [c] クマリン  
FD-13 7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン  
FD-14 7-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン  
FD-15 1, 2, 4, 5, 3 H, 6 H, 10 H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル [1] ベンゾピラノ [9, 9 a, 1-g h] キノリジノ-10-オン  
FD-16 4-メチル-7-(スルホメチルアミノ) クマリン・ナトリウム塩  
FD-17 7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン  
FD-18 7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリン  
FD-19 1, 2, 4, 5, 3 H, 6 H, 10 H-テトラヒドロ-8-カルベトキシ [1] ベンゾピラノ [9, 9 a, 1-g h] キノリジノ-10-オン

(40)

この部類の好ましい蛍光染料は次式 (V) を満たすものである:

(V)



式中、X は酸素または硫黄を表わし、

R<sup>4</sup> は 2-(4-アミノスチリル) 基を表わし、そして

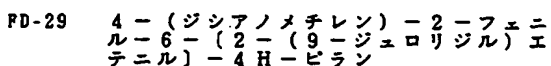
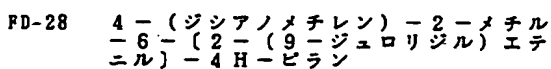
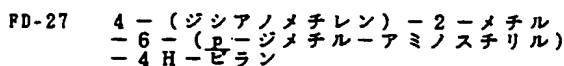
R<sup>5</sup> は第二の R<sup>4</sup> 基、アルキル基、あるいはアリール基を表わす。

X は最も便宜には酸素または硫黄を表わすけれども、より高い原子番号のカルコゲンは長波長移行型ではあるが同様な応答を与えるはずであることが認められる。アミノ基は一級、二級または三級のアミノ基であることができる。一つの特に好ましい形において、アミノ基はスチリルフェニル環と一緒に少くとも一つの追加の縮合環を形成す

(42)

ることができる。例えば、スチリルフェニル環とアミノ基は一緒になってジュロリジン環を形成することができる、あるいはアミノ基はスチリルフェニル環と縮合した五員または六員の環を形成することができる。R<sup>6</sup>を形成するアルキル基は代表的には1個から6個、好ましくは1個から3個の炭素原子を含む。R<sup>6</sup>を形成するアリール基は好ましくはフェニル基である。R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>の両者が2-(4-アミノスチリル)基を形成する時には、これらの基は同一、もしくは異なっていることができるが、しかし対称性化合物がより便宜に合成される。

以下は蛍光性ジシアノメチレンピラン染料と蛍光性ジシアノメチレンチオピラン染料の例である：

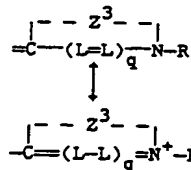


(43)

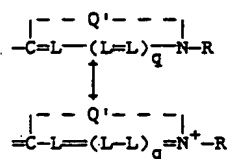
ゾチアゾリウム、ベンゾセレナゾリウム、ベンゾテルラゾリウム、ベンズイミダゾリウム、3H-または1H-ベンゾインドリウム、ナフトオキサゾリウム、ナフトチアゾリウム、ナフトセレナゾリウム、ナフトテルラゾリウム、カルバゾリウム、ピロロピリジニウム、フェナンスロチアゾリウム、およびアセナフトチアゾリウムの四級塩から誘導されるものである。

塩基性複素環核の例は次式(VI)と(VII)を満たすものである：

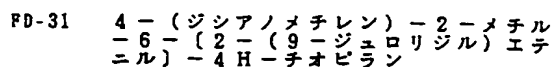
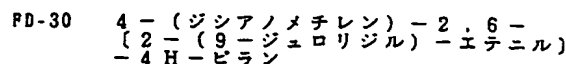
(VI)



(VII)



(45)



有用な蛍光染料はまた既知のポリメチン染料の中から選ぶことができる。かかるポリメチン染料に、シアニン、錯シアニン及びメロシアニン(すなわち、三核、四核および多核のシアニン及びメロシアニン)、オキソノール、ヘミオキソノール、スチリル、モノスチリル、およびストレプトシアニンが含まれる。

シアニン染料は、メチン結合によって結合された例えばアゾリウム核またはアジニウム核のような2個の塩基性の複素環状核を含む。このような染料は、例えば、ピリジニウム、キノリニウム、イソキノリニウム、オキサゾリウム、チアゾリウム、セレナゾリウム、インダゾリウム、ピラゾリウム、ピロリリウム、インドリウム、3H-インドリウム、イミダゾリウム、オキサジアゾリウム、チアジアゾリウム、ベンズオキサゾリウム、ベン

(44)

上式において、

Z<sup>3</sup>は塩基性複素環式窒素化合物から誘導される環状核を完成するのに必要とされる要素を表わし、それらの窒素化合物は、例えば、オキサゾリン、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール類(例えば、ナフト(2,1-d)オキサゾール、ナフト(2,3-d)オキサゾール、およびナフト(1,2-d)オキサゾール)、オキサジアゾール、チアゾリン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール類(例えば、ナフト(2,1-d)チアゾール)、チアゾロキノリン類(例えば、チアゾロ(4,5-b)キノリン)、フェナンスロチアゾール、アセナフトチアゾール、チアジオキサゾール、セレナゾリン、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール類(例えば、ナフト(1,2-d)セレナゾール)、ベンゾテルラゾール、ナフトテルラゾール類(例えば、ナフト(1,2-d)テルラゾール)、イミダゾリン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール類(例えば、

(46)

ナフト〔2, 3-d〕イミダゾール、2-または4-ピリジン、2-または4-キノリン、1-または3-インキノリン、ベンゾキノリン、3H-インドール、1H-または3H-ベンゾインドール、およびピラゾールのようなものであり；上記の核はその環の上で広範な種類の置換基の一つまたは一つ以上によって置換されていてもよく、それらの置換基は、ヒドロキシ、ハロゲン類（例えば、フルオロ、クロロ、ブロモおよびヨード）、アルキル基または置換アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、オクチル、ドデシル、オクタデシル、2-ヒドロキシエチル、3-スルホプロピル、カルボキシメチル、2-シアノエチル、およびトリフルオロメチル）、アリアル基または置換アリアル基（例えば、フェニル、1-ナフトル、2-ナフトル、4-スルホフェニル、3-カルボキシフェニル、および4-ビフェニル）、アラルキル基（例えば、ベンジル及びフェネチル）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシおよびイソプロポ

(47)

わし、

Lは、その各々の場合において独立に、置換または非置換のメチン基、例えば $-CR^q-$ 基を表現するように選ばれ、ここに、 $R^q$ はメチン基が置換されていないときには水素を表現し、そして、メチン基が置換されているときには1個から4個の炭素原子を有するアルキルかあるいはフェニルを表現するのが最も普通であり、そして

qは0または1である。

シアニン染料は、奇数個のメチン基を含むメチン結合によって結合される式(VI)で示すタイプの2個の複素環式核を含むことができ、あるいは偶数個のメチン基を含むメチン結合によって結合される式(VI)及び(VII)の各々に従う複素環式核を含むことができ、この場合、メチン基は上述のとおり $-CR^q-$ の形をとることができる。一般的にはポリメチン染料中でそして特定のシアニン染料中で、核を結合するメチン基の数が多ければ多いほど染料の吸収波長が長い。例えば、ジカルボシアニン染料(2個の塩基性複素環式核を結

(49)

キシ)、アリアルオキシ基(例えば、フェノキシと1-ナフトキシ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオおよびエチルチオ)、アリアルチオ基(例えば、フェニルチオ、p-トリルチオ、およびナフトチオ)、メチレンジオキシ、シアノ、2-チエニル、スチリル、アミノまたは置換アミノ基(例えば、アニリノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、およびモルホリノ)、アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、ベンゾイル、およびベンゼンスルホニル)のようなものであり、

Q'は例えばピロール、インドール、カルバゾール、ベンズインドール、ピラゾール、インダゾール、およびピロロピリジンのような塩基性複素環式窒素化合物から誘導される環状核を完成するのに必要とされる要素であり、

Rは、置換基(例えば、カルボキシ、ヒドロキシ、スルホ、アルコキシ、スルファト、チオスルファト、ホスホノ、クロロ、およびブロモ置換基)をもつかあるいはもたない、アルキル基、アリアル基、アルケニル基、あるいはアラルキル基を表現

(48)

合する5個のメチン基を含むシアニン染料)はカルボシアニン染料(2個の塩基性複素環式核を結合する3個のメチン基を含むシアニン染料)より長い吸収波長を示し、また、後者は、単純なシアニン染料(2個の塩基性複素環式核を結合する唯一個のメチン基を含むシアニン染料)より長い吸収波長を示す。カルボシアニン染料およびジカルボシアニン染料は長波長染料であって、一方、単純シアニン染料は通常黄色染料であるが、しかし、核および長波長側移行性吸収が可能である他の成分を適切に選ぶことによって約550nmまでの波長の吸収最大を示すことができる。

蛍光染料として使用するための好ましいポリメチン染料、特にシアニン染料はいわゆる不動化染料(rigidized dye)である。これらの染料は、一つの核がもう一つの核との関連で動くことが制約されるように構成される。このような制約は励起状態エネルギーの無放射性的放散(radiationless, kinetic dissipation)を回避する。染料構造を不動化する一つの試みとして、独立した架橋基を組

(50)

入れて、染料の末端核を結合するメチン鎖結合のほかに別の結合を提供することがある。架橋ポリメチン染料は、Brooker らの米国特許第2,478,367号、Brooker の米国特許第 2,479,152号、Gilbert の米国特許第 4,490,463号、および、Tredwellらの "Picosecond Time Resolved Fluorescence Lifetimes of the Polymethine and Related Dyes", Chemical Physics, 43巻 (1979年)、307-316 ページ、によって解説されている。

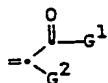
ポリメチン染料核を結合するメチン鎖は、染料の末端塩基性核を結合する環状核の部分としてメチン鎖を含めることによって不動化させることができる。一般的にはポリメチン染料、特定的にはシアニン染料を不動化することおよび吸収最大を長波長側へ移行させることの両方のための技法の一つは、メチン結合の中にオキソ炭素架橋性核を含めることである。オキソ炭素架橋性核は次式 (VII) によって示される形のどれかをとることができる：

(51)

合の連結を示し、そしてもう一つの共鳴形において単結合の連結を示す。どちらの共鳴形においても、核中の連結部位は各々の核の一部を形成するメチン基によって形成される。ゼロメチンのポリメチン染料は黄色染料である。

酸性核の例は次式 (IX) を満たすものである：

(IX)



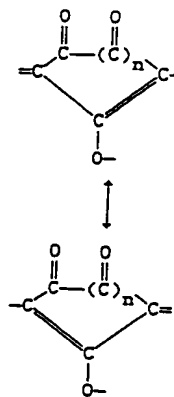
上式において、

G<sup>1</sup> はアルキル基または置換アルキル基、アリール基または置換アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヒドロキシ基、アミノ基、あるいは、置換アミノ基を被置き、ここで、代表的な置換基は式 (VI) 及び (VII) に関して先に記載した各種の形をとることができる；

G<sup>2</sup> は G<sup>1</sup> について列挙した基のどれか一つを被置き、さらに加えて、シアノ基、アルキルまた

(53)

(VIII)



式中、n は 0, 1 または 2 の整数である。

メロシアニン染料は、上述のシアニン染料タイプの塩基性複素環式核の一つを上述の、但しゼロ個、2 個あるいはさらに多い偶数個のメチン基を含むメチン結合を介して酸性ケトメチレン核へ結合する。核間の結合にメチン基を含まないゼロメチンの染料は一つの共鳴形において核間で二重結

(52)

はアリールスルホニル基、あるいは  $\text{—C(=O)—G}^1$  に

よって表される基を被置きことができ、あるいは、G<sup>2</sup> は G<sup>1</sup> と一緒にとるとき、次のような環状酸性核を完成するのに必要とされる要素を被置き：

2, 4-オキサゾリジノン (例えば、3-エチル-2, 4-オキサゾリジンジオン)、2, 4-チアゾリジンジオン (例えば、3-メチル-2, 4-チアゾリジンジオン)、2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン (例えば、3-フェニル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン)、ローダニン、例えば 3-エチルローダニン、3-フェニルローダニン、3-(3-ジメチルアミノプロピル) ローダニンおよび 3-カルボキシメチルローダニン、ヒダントイン (例えば、1, 3-ジエチルヒダントインおよび 3-エチル-1-フェニルヒダントイン)、2-チオヒダントイン (例えば、1-エチル-3-フェニル-2-チオヒダントイン、3-ヘプチル-1-フェニル-2-チオヒダントインおよびアリールスルホニル-2-チ

(54)



オヒダントイン)、2-ピラゾリン-5-オン、例えば3-メチル-1-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、3-メチル-1-(4-カルボキシブチル)-2-ピラゾリン-5-オンおよび3-メチル-2-(4-スルホフェニル)-2-ピラゾリン-5-オン、2-イソオキサゾリン-5-オン(例えば、3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン)、3,5-ピラゾリジンジオン(例えば、1,2-ジエチル-3,5-ピラゾリジンジオンおよび1,2-ジフェニル-3,5-ピラゾリジンジオン)、1,3-インダンジオン、1,3-ジオキサソ-4,6-ジオン、1,3-シクロヘキサンジオン、バルビツル酸(例えば、1-エチルバルビツル酸および1,3-ジエチルバルビツル酸)、および、2-チオバルビツル酸(例えば、1,3-ジエチル-2-チオバルビツル酸および1,3-ビス(2-メトキシエチル)-2-チオバルビツル酸)、から誘導されるようなもの。

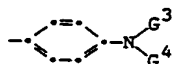
有用なヘミシアニン染料は上述のメロシアニン

(55)

有用なヘミオキソノール染料は、式(IX)において示されるとおりのケトメチレン核、そして1個または1個より多くの奇数のメチン基を含む前述のメチン結合によって結合される式(X)において示されるとおりの核を示す。

有用なメロスチリル染料は、式(IX)において示されるとおりのケトメチレン核、そして1個または1個より多くの奇数のメチン基を含む前述のメチン結合によって結合される次式(XI)において示されるとおりの核を示す：

(XI)



この式において、

G<sup>3</sup> と G<sup>4</sup> は前記定義のとおりである。

前述のより長い波長のシアニン、メロシアニン、ヘミシアニン、ヘミオキソノール、およびメロスチリル染料は、有用なより長波長のポリメチン染料のより簡単な構造形態について例示しようとし

(57)

染料と本質的に同じであり、上式(IX)のケトメチレン基の代りに次式(X)で示される基を置換えることに違いがあるだけである。

(X)



ここに、

G<sup>3</sup> と G<sup>4</sup> は同じであっても異なってもよく、そして式(VI)における環置換について解説したとおり、アルキル、置換アルキル、アリール、置換アリール、あるいはアルアルキルを変わしてよく、あるいは、G<sup>3</sup> と G<sup>4</sup> とは一緒にとるとき、ピロリジン、3-ピロリン、ピベリジン、ピベラジン(例えば、4-メチルピベラジンおよび4-フェニルピベラジン)、モルホリン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン、3-アザビシクロ(3,2,2)-ノナン、インドリン、アゼチジン、およびヘキサヒドロアゼビンのような環状二級アミンから誘導される環系を完成する。

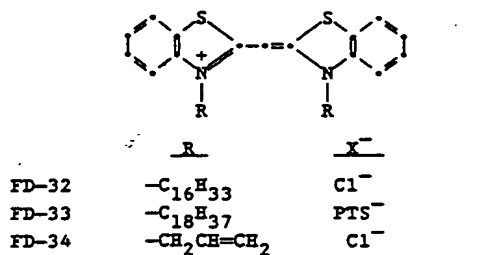
(56)

たものである。一般的には、置換基が核とメチン結合とを結合して追加の環状構造を形成することができることが認められる。その上、これらの染料は3個または3個より多くの核を含むことができる。例えば、メロシアニン染料をメチン連結においてシアニン染料タイプの第二の塩基性複素環状核で以て置換することによって、アロポーラー(allopolar)シアニン染料を形成させることができる。さらに、染料発色団の一部を形成していない各種の置換基は希望に応じて変化させて染料の物理的性質、特に疎水性および親水性を調整して、用いられる特定の被膜形成成分に適合させることができる。染料の脂肪族成分としてより多くの炭素原子(例えば、約6個から20個の炭素原子)をもつ炭化水素基を選ぶことによって、それらの染料をより親油性にすることができ、一方、より少ない数の炭素原子(例えば1個から5個の炭素原子)を含む炭化水素基および特に極性置換基をもつ炭化水素基を用いて染料をより親水性にすることができる。染料の芳香族成分は通常6個から10

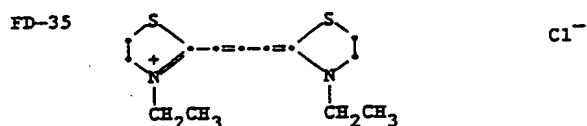
(58)

個の炭素原子を含有する。

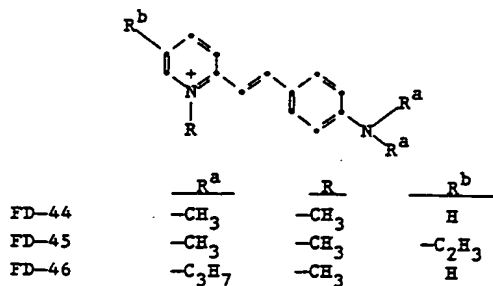
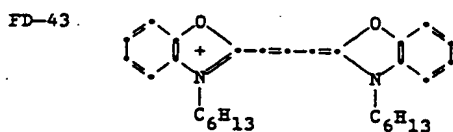
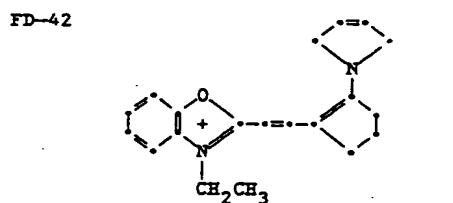
以下のものはより短い波長 (<550nm) において最大光吸収を行なうことができるポリメチン染料の典型例である：



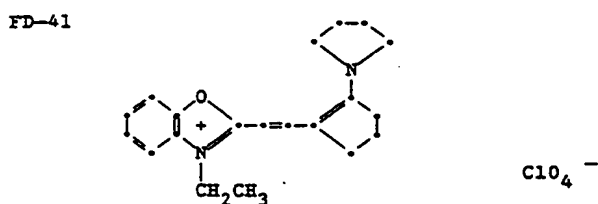
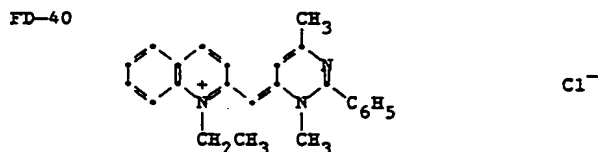
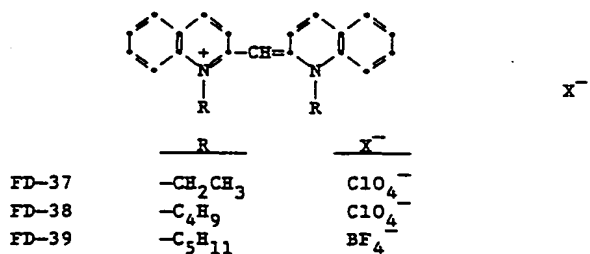
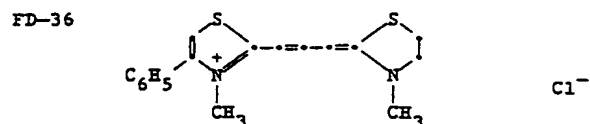
PTS = p-トルエンスルホネート



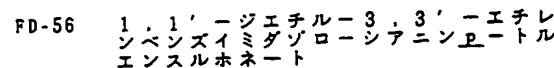
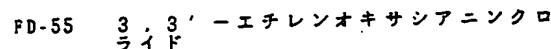
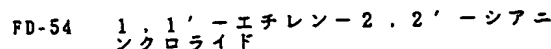
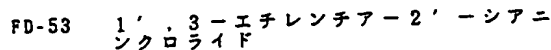
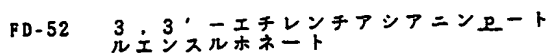
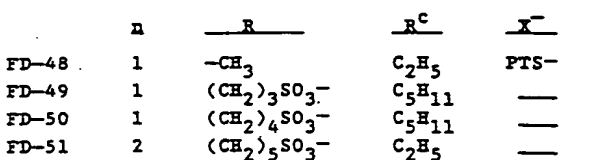
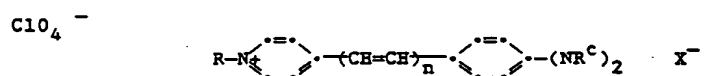
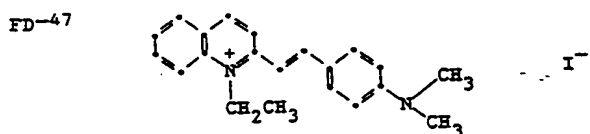
(59)



(61)



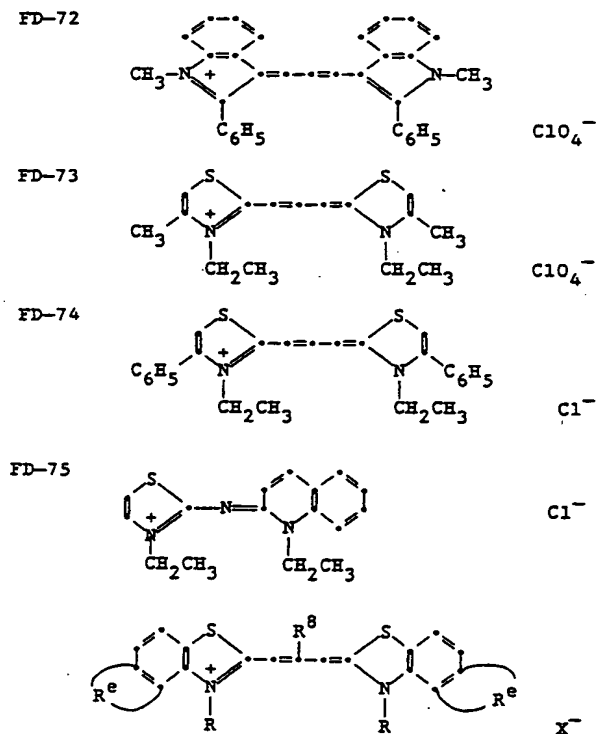
(60)



(62)

- FD-57 1, 1'-ジエチル-3, 3'-メチレン  
ベンズイミダゾロシアニンクロライド
- FD-58 1, 1'-エチレンシアニンクロライド
- FD-59 1, 1'-メチレンシアニンクロライド
- FD-60 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1,  
1'-ジエチル-3, 3'-エタジ  
ルベンズイミダゾロシアニンクロライド
- FD-61 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1,  
1'-エタジルベンズイミダゾロシ  
アニンクロライド
- FD-62 アンヒドロ-5, 5', 6, 6'-テト  
ラクロロ-1, 1'-エタジ(3-スル  
ホプロピル)ベン  
ズイミダゾロシアニンヒドロオキサ  
イド・ナトリウム塩
- FD-63 2, 2'-メタンジイルビス(5, 6-  
ジクロロ)-1-メチル-ベンズイミ  
ダゾール
- FD-64 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1,  
1'-ジメチル-3, 3'-アプロバンジ  
イルベンズイミダゾロシアニン-  
p-トルエン  
スルホネート
- FD-65 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1,  
1'-ジメチル-3, 3'-メタンジ  
イルベンズイミダゾロシアニン-  
p-トル  
エン  
スルホネート
- FD-66 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1,  
1'-エタジ(2, 2'-トリフルオ  
ロエチル)ベ  
ンズイミ  
ダゾ  
ロシ  
アニ  
ン-  
p-  
トル  
エン  
ス  
ル  
ホ  
ネ  
ー  
ト

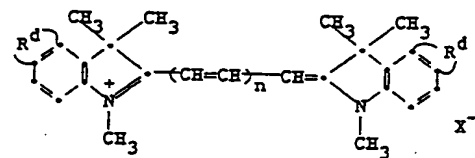
(63)



(65)

- FD-67 5, 5', 6, 6'-テトラクロロ-1,  
1'-エタジ(3-スルホプロ  
ピル)ベンズイミダゾロシ  
アニン-  
p-  
トル  
エン  
ス  
ル  
ホ  
ネ  
ー  
ト

多くのポリメチン染料はより長い可視波長(> 550nm)における最大光吸収が可能であり、また、最大蛍光波長は一般的にはスペクトルの赤および近赤外部の中にある。以下のものはより長い可視波長における最大光吸収が可能であるポリメチン染料の典型例である：



	n	R <sup>d</sup>	X <sup>-</sup>
FD-68	1	-	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
FD-69	2	-	PTS <sup>-</sup>
FD-70	3	-	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>
FD-71	3	-(CH=CH) <sub>2</sub>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

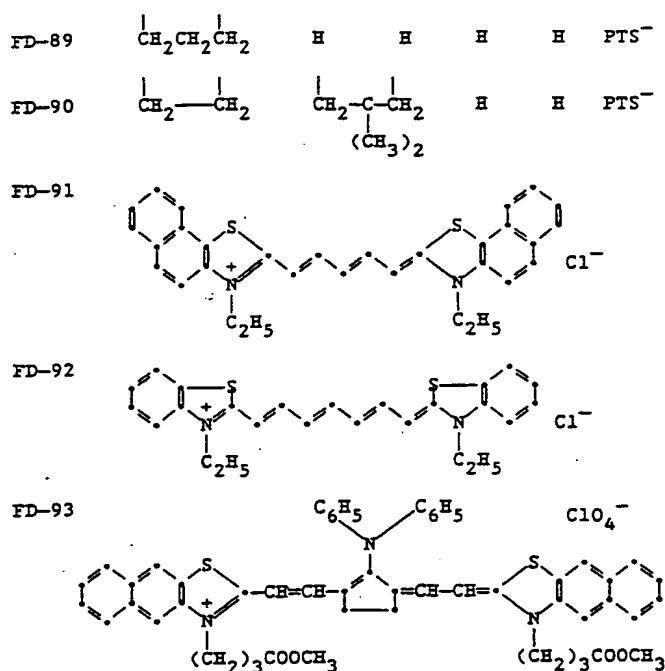
(64)

	R	R <sup>8</sup>	R <sup>e</sup>	X <sup>-</sup>
FD-76	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-H	-	Cl <sup>-</sup>
FD-77	-C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-H	-	PTS <sup>-</sup>
FD-78	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	Cl <sup>-</sup>
FD-79	-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	Cl <sup>-</sup>
FD-80	-i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-CH <sub>3</sub>	-	Cl <sup>-</sup>
FD-81	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	Cl <sup>-</sup>
FD-82	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>
FD-83	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	-(CH=CH) <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>
FD-84	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	-(シクロヘキシル) -(CH=CH) <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>

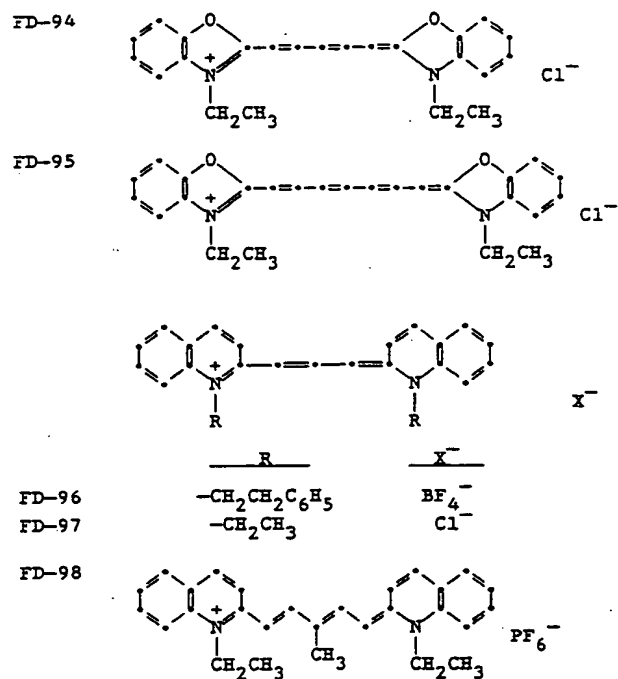
  

	R	R <sup>8a</sup>	R <sup>8b</sup>	R <sup>8c</sup>	R <sup>8d</sup>	R <sup>f</sup>	X <sup>-</sup>
FD-85	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	Cl <sup>-</sup>
FD-86	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	-OCH <sub>3</sub>	PTS <sup>-</sup>
FD-87	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
FD-88	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	H	H	H	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

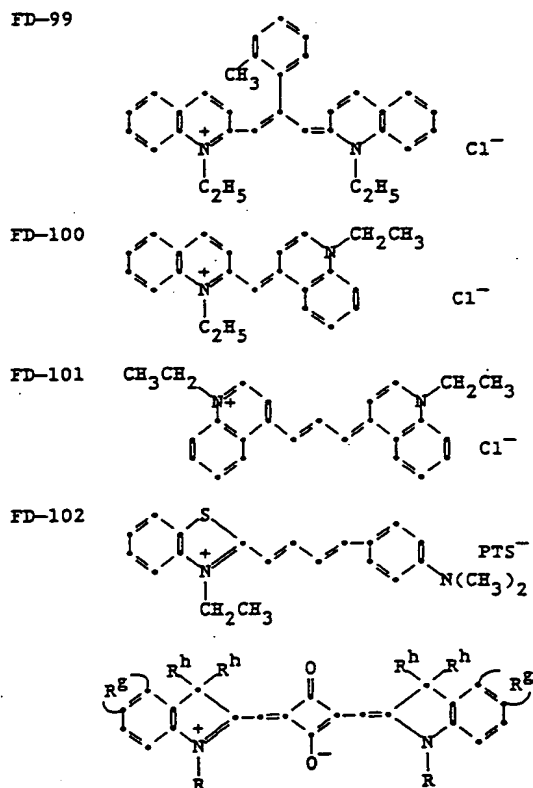
(66)



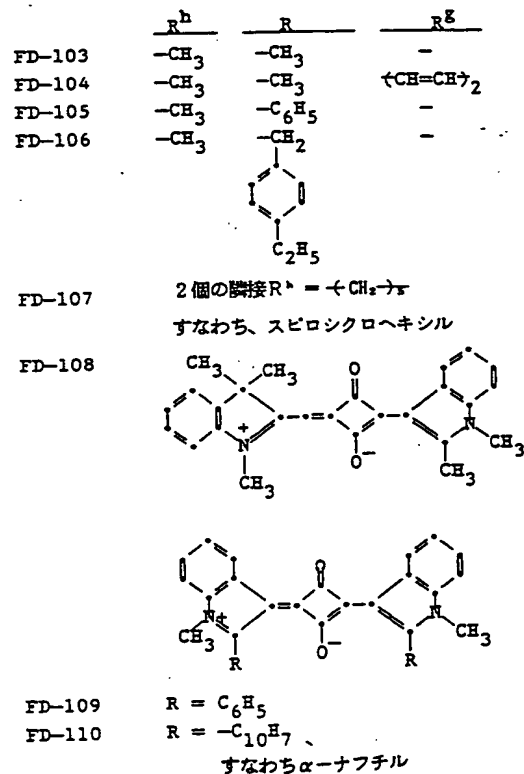
(67)



(68)

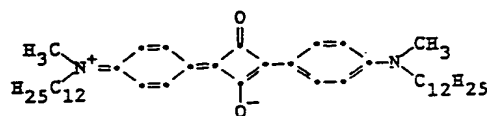


(69)

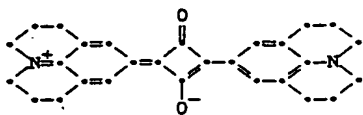


(70)

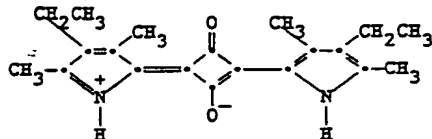
FD-111



FD-112



FD-113



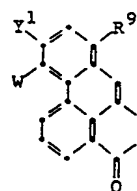
蛍光染料のもう一つの有用な部類は4-オキソ-4H-ベンゾ-[d,e]アントラセン(以後はオキソベンゾアントラセン染料とよぶ)である。好ましい蛍光オキソベンゾアントラセン染料は次式(XII)によって表されるものである。

(71)

のアルコキシカルボニルであり、さらに好ましくは、置換または非置換のアルコキシカルボニルである。

Wは水素であるかあるいは電子引抜又は求引基であり、また、この語の意味は当業界において理解されているとおりである(すなわち、標準の手順によって決定した場合に正のハメットのシグマ値を一般的にもつ基)。特に有用である電子引抜基は、限定されるものではないが、ハロ(例えばフルオロ、クロロ、ブロモ)、シアノ、カルボキシ、アシル、置換または非置換のアリールスルホニル(好ましくは6個から10個の炭素原子のもの、例えば、フェニルスルホニル、トリルスルホニルなど)、置換または非置換のアルキルスルホニル(好ましくは1個から6個の炭素原子のもの、例えばメチルスルホニル、エチルスルホニルなど)、置換または非置換のジアルキルホスフィニル(好ましくは、各アルキル基が独立に1個から10個の炭素原子をもつもの、例えば、メチル、エチル、ブチル、デシルなど)、および、置換または非置

(73)



この構造式において、R<sup>9</sup>は水素、置換または非置換のアルキル(好ましくは1個から12個の炭素原子のもの、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ベンジル、フェネチルなど)、置換または非置換のヒドロキシルアルキル(好ましくは1個から12個の炭素原子のもの、例えばヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシイソプロピルなど)、あるいは、置換または非置換のアルコキシカルボニル(好ましくは2個から12個の炭素原子のもの、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロピルカルボニルなど)である。好ましくは、R<sup>9</sup>は水素、置換または非置換のアルキル、あるいは置換または非置換

(72)

換のジアルキルホスホノ(好ましくは、各アルキル基が独立に上記定義のとおり1個から10個の炭素原子をもつもの)を含む。好ましくは、Wは水素またはハロゲンである。

Y<sup>1</sup>は水素であるか、あるいは不対電子またはカチオンが組み合わさった負の電荷をもつヘテロ原子から成る基、例えば、ヒドロキシ、メルカプトあるいはアミノ(-NR''R''')である。R''およびR'''は独立に置換または非置換のアルキル(好ましくは1個から10個の炭素のもので、例えばメチル、エチル、デシルなど)、置換または非置換のアリール(好ましくは6個から10個の炭素のものであり、例えばフェニル、ナフチルなど)であり、あるいは、R''とR'''とは、一緒に組み合わさった時、置換または非置換の複素環式環(好ましくは5個から10個の炭素原子、窒素原子または酸素原子のもので、例えばモルホリノ、ピロリジニル、ピリジニル、ピペリジノなどの環)を完成するのに必要な原子を表わすことができる。Y<sup>1</sup>はまた置換または非置換のアルコキシ(好ま

(74)

しくは1個から10個の炭素原子のもので、例えばメトキシ、エトキシ、2-クロロ-1-プロポキシなど)、置換または非置換のカルバミルオキシ

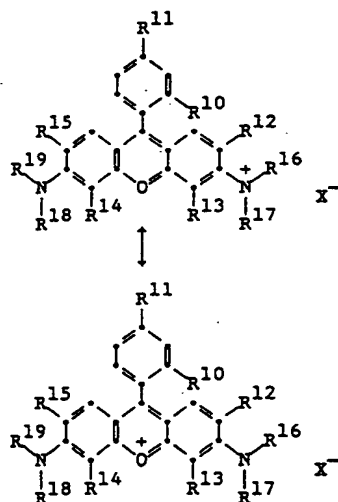
( $-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NR''R'''$ ) (式中、 $R''$  と  $R'''$  は上記定義のもの)、 $-O^-M^+$  あるいは  $-S^-M^+$  (式中、 $M^+$  は1価のカチオン、例えば  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $NH_4^+$  など) であることができる。好ましくは、 $Y^+$  はヒドロキシあるいは  $-O^-M^+$  である。

	$R^+$	W	$Y^+$
FD-114	メチル	水素	ヒドロキシ
FD-115	メチル	水素	$-O^-Na^+$
FD-116	メチル	クロロ	ヒドロキシ
FD-117	メチル	クロロ	$-O^-Na^+$
FD-118	メチル	クロロ	N-メチル-N-フェニルカルバミルオキシ
FD-119	メチル	水素	ピロリジニル
FD-120	ブトキシカルボニル	水素	ヒドロキシ
FD-121	ブトキシカルボニル	水素	$-O^-Na^+$
FD-122	ブトキシカルボニル	クロロ	$-O^-Na^+$

(75)

染料である。キサンテン染料の一つの特に好ましい部類はローダミン染料である。好ましい蛍光ローダミン染料は次式 (XIII) によって示されるものである：

(XIII)



この式において、

(77)

上記で例示したオキソベンズアントラセン染料は、置換基がその化合物の蛍光に悪い影響を及ぼさないかぎり、構造式中で特に例示したもの以外に、アルキル (例えば、1個から5個の炭素原子のアルキル)、アリール (例えばフェニル) およびその他の基のような、1個または1個より多くの置換基をもつことができる。

オキソベンズアントラセン染料は一般的には次の手順を用いて調製することができる。いくつかの製法の詳細は以下に記載する。一般的な製造手順は、(1) Cooke らの *Australian J. Chem.*, 11, 230-235 ページ (1958年) によって記述されている手順によるジヒドロフェナレノンの調製、(2) ジヒドロフェナレノンのリチウムエノレートの調製、(3) このリチウムエノレートと適切なホスホニウム・ヨードイド反応剤との反応、および (4) この生成物を塩化第二銅およびリチウムクロライドと反応させて塩素化または非塩素化染料を生成させること、を含んでいる。

蛍光染料のもう一つの有用な部類はキサンテン

(76)

$R^{10}$  と  $R^{11}$  は独立に、水素、カルボキシル、スルホニル、アルカノイル、あるいはアルコキシカルボニル基であり、

$R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$  および  $R^{15}$  は水素であり、

$R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$  および  $R^{19}$  はアルキル基であり、そして

$X^-$  はアニオンであり、あるいは次の置換基対： $R^{12}$  と  $R^{16}$ 、 $R^{13}$  と  $R^{17}$ 、 $R^{14}$  と  $R^{18}$ 、および  $R^{15}$  と  $R^{19}$  のどれか一つまたは全部は単独ヘテロ原子として窒素を含有する五員環または六員環を完成する。

アルキル成分は、各々の場合において、1個から5個の炭素原子、好ましくは1個から3個の炭素原子を含有する。置換基対が縮合環を完成する時には、その縮合環は例えば、式の窒素原子を含む単一の縮合環が形成されるときにはピランの形を、あるいは、式の同じ窒素原子を各々が含む2個の縮合環が形成される時には、ジュロリデン環 (式の縮合ベンゾ環を含む) の形を、取ることができる。

(78)

以下のものは有用なレーザー染料であることが知られているローダミン染料の典型例である：

FD-123 (9- (0- カルボキシフェニル)- 6  
- (ジエチルアミン) ) 3- H- ニキン- 2  
- (3- イリデン) ジエチル アミン サモ  
ム クロロイ ド  
【別名、 ローダミン B】

FD-124 N - { 6 - { ジ エ チ ル ア ミ ノ } - 9 -  
( 2 - エ ト キ シ カ ル ボ ニ ル ) - フ ェ ニ ル )  
- 3 H - キ サ テ ン - 3 - イ リ デ ン } -  
N - エ チ ル エ タ ン ア ミ ニ ウ ム パ ー ク ロ  
- ト

FD-125 エチル<sup>o</sup>-〔6-(エチルアミノ)-3  
-(エチルイミノ)-2,7-ジメチル  
-3H-キサンテニル〕ベンゾエートク  
ロライド

FD-126 エチル<sup>o</sup>-〔6-(エチルアミノ)-3  
-(エチルイミノ)-2,7-ジメチル  
-3H-キサンテニル〕ベンゾエートバ  
-クロレート

FD-127 エチル<sup>o</sup>-〔6-(エチルアミノ)-3  
-(エチルイミノ)-2,7-ジメチル  
-3H-キサンテニル〕ベンゾエート  
トラフルオロボレート

FD-128      o- ( 6 - ( エチルアミノ ) - 3 - ( エ  
チルイミノ ) - 2 , 7 - ジメチル - 3 H  
- キサンテンル ) 安息香酸

FD-129      0- (6-アミノ-3-イミノ-3H-  
キサンテン)安息香酸・ハイドロクロ  
ライド

FD-130      0-1 (6-1 (メチルアミノ)-3- (メ  
チルイニアン) 安息香酸      3-9-

FD-131      メチル 0 - (6 - アミノ - 3 - イミノ  
                 - 3 H - キサンチン - 9 - イル)      ノ  
                 エート・モノハイドロクロライド

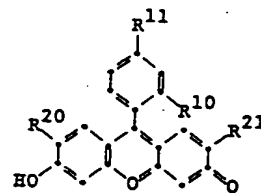
FD-132

8	—	(	2	4	—	ジ	ス	ホ	フ	エ	ニ	ル	—	2
3	5	10	6	11	13	H	12	10	タ	15	1	1	H	リ
4	—	ル	—	9	—	—	—	ク	1	—	ロ	ロ	キ	口
ジ	ノ	イ	内	部	—	—	—	サ	チ	リ	ウ	ロ	ヒ	口
オ	キ	イ	内	部	—	—	—	ナ	チ	リ	ウ	ロ	ヒ	口

FD-133 スルフォローダミンB

FD-134      0- ( 6- ( ジメチルアミノ ) - 3-  
                  ( ジメチル ) - 3- H- キー  
                  - 9- イル ) 安 息 香 酸 パー クロ

キサントン染料のもう一つの特に好ましい部類はフルオレセイン染料である。好ましいフルオレセイン染料は次式 (XIV) によって表現されるものである：



( 79 )

( 80 )

二二五、

$R^{1*}$  と  $R^{1'}$  は前記定義のとおりであり、

$R^{20}$  と  $R^{21}$  は水素、アルキル、アリール、あるいはハロゲン置換基である。好ましいアルキル基は1個から5個、最速には1個から3個の炭素原子を含有し、一方、フェニルは好ましいアリール基である。

代表的フルオレセイン染料は、

FD-119 9-(o-カルボキシフェニル)-6-  
ヒドロキシ-3H-キサンテン-3-オン

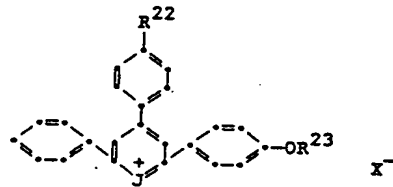
FD-120 9 - ( 0 - カルボキシフェニル ) - 2 ,  
7 - ジクロロ - 6 - ヒドロキシ - 3 H -  
キサンテン - 3 - オン

である。

蛍光染料のもう一つの有用なグループはビリリウム、チアビリリウム、セレナビリリウム、およびテルロビリリウム染料である。これらの部類のうちのはじめの三つの染料は Lightの米国特許第 3,615,414号によって開示されており、後者の部類の染料は Dettyの米国特許第 4,584,258号によって開示されている。後者の二つの部類の染料は

赤外の方へ深色効果でシフトするので、前二者の部類の染料が可視光放射の達成にとっては有利である。

代表的な好ましいビリリウム染料およびチアビリリウム染料は次式(XV)によって表わされる:



式中、 $R^{22}$ は水素、メチル、あるいは三級アミノ基、最適には $-NR^{23}R^{23}$ 基であり、

R<sup>23</sup>はアルキル基であり、

$X^-$  はアニオンであり、

J は酸素または硫黄である。

アルキル基は好ましくは1個から5個の炭素原子、  
最適には1個から3個の炭素原子を含有する。式  
(XV)を満たす代表的なビリリウムおよびチア

( 81 )

( 82 )

ピリリウム蛍光染料は次のものである：

- FD-135 4-(4-ジメチルアミノフェニル)-  
2-(4-メトキシフェニル)-6-フェ  
ニルピリリウム・パークロレート
- FD-136 4,6-ジフェニル-2-(4-エトキ  
シフェニル)-チアピリリウム・  
エンスルホネート
- FD-137 2-(4-メトキシフェニル)-6-フ  
エニル-4-(p-トリル)-ピリリウ  
ム・テトラフルオロボレート

蛍光染料のもう一つの有用な部類は蛍光カルボ  
スチリル染料である。これらの染料は2-キノリ  
ノール環またはイソキノリノール環を特徴とし、  
しばしば他の環と縮合される。最大蛍光の波長は  
一般的には他の縮合環の存在とともに増大する。  
スペクトルの青色部分において蛍光を出す単純な  
カルボスチリル染料の代表的なものは次のもので  
ある：

- FD-138 7-アミノ-4-メチル-2-キノリノ  
ール〔別名、7-アミノ-4-メチルカ  
ルボスチリル〕
- FD-139 7-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ  
4-メチルキノリン〔別名、7-ジメチ  
アミノ-4-メチルカルボスチリル〕
- FD-140 3,3'-ビス〔N-フェニルイソキノ  
リン〕

(83)

年7月7日公開)、によって開示されるものがある。  
一つの好ましいペリレン染料は次式(XVI)  
によって表される：

(XVI)



ここに、

R<sup>24</sup>とR<sup>25</sup>はアルキル、ハロおよびハロアルキ  
ル置換基から成る群から独立に選ばれる。好まし  
いアルキル基は1個から5個の炭素原子、最適に  
は1個から3個の炭素原子を含有する。

ペリレン染料のもう一つの好ましいグループは、  
3,4,9,10-ペリレンビス(ジカルボキシイ  
ミド)(以後はペリレンビス(ジカルボキシイミド)  
染料とよぶ)である。この部類の好ましい染料は  
次式(XVII)によって表される：

(85)

より複雑な縮合環カルボスチリル染料の例は、

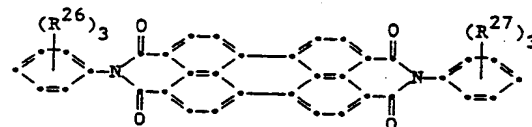
KadhimおよびPeters, "New Intermediates and  
Dyes for Synthetic Polymer Fibers Substituted  
Benzimidazolothioxantheneisoquinolines for  
Polyester Fibers", JSDC、1974年6月、199-201  
ページ、とArientら、"Imidazole Naphthoxylyene-  
benzimidazole Derivatives", JSDC、1968年6月、  
246-251ページ、とによって与えられている。こ  
れらのより複雑なカルボスチリル染料の例は次の  
ものである：

- FD-141 ベンズイミダゾ〔1,2-b〕チオキサ  
ンテノ-〔2,1,9-d,e,f〕-  
イソキノリン-7-オンおよびその立体  
異性体、ベンズイミダゾ〔1,2-a〕  
チオキサンテノ-〔2,1,9-d,e,f〕イソキノリン-7-オン

他の縮合環蛍光染料の中には、ジナフチレン核  
を特徴とするペリレン染料がある。種々の有用な  
蛍光ペリレン染料が知られており、例えば、Rade-  
macherら、"Soluble Perylene Fluorescent Dyes  
with Photostability", 115巻、2927-2934、1982  
年、および、欧州特許出願第 553,353A1号(1982

(84)

(XVII)



ここに、

R<sup>26</sup>とR<sup>27</sup>はアルキル、ハロおよびハロアルキ  
ル置換基から成る群から独立に選ばれる。好まし  
いアルキル基は1個から5個の炭素原子、最適に  
は1個から3個の炭素原子を含有する。

好ましいペリレン染料の例は次のものである：

- FD-142 ペリレン
- FD-143 1,2-ビス(5,6-ジフェニル  
ナフタレン)
- FD-144 N,N'-ジフェニル-3,4,9,10-  
-ペリレンビス(ジカルボキシイミド)
- FD-145 N,N'-ジ(p-トリル)-3,4,9,10-  
-ペリレンビス(ジカルボキシイミド)
- FD-146 N,N'-ジ(2,6-ジ-tert-ブチル  
-3,4,9,10-ペリレンビス(ジカル  
ボキシイミド))

ホスト物質との組合せにおいて有用である好ま

(86)



しい染料を以上に長々と列挙したけれども、これらの列挙は特に同定される部類とさらに他の染料の部類との両方における既知蛍光染料の単なる例示にすぎないことを理解されたい。例えば、多くの他の部類の、アクリジン染料；ビス（スチリル）ベンゼン染料；ビレン染料；オキサジン染料；および屢々 POPOP染料とよばれるフェニレンオキサイド染料のような既知の蛍光染料が有用であり、これらの部類からの有用な染料を特に示すと次の通りである：

- FD-147 9-アミノアクリジンハイドロクロライド  
FD-148 2-ビス（2-メチルスチリル）ベンゼン  
FD-149 2,2'-bis-2-フェニレンビス（4-メチル-5-フェニルオキサゾール）  
FD-150 5,9-ジアミノベンゾ（a）フェノキサゾニウムパークロレート  
FD-151 5-アミノ-9-ジエチルアミノベンゾ（a）フェノキサゾニウムパークロレート  
FD-152 3,7-ビス（ジエチルアミノ）フェノキサゾニウムパークロレート  
FD-153 3,7-ビス（エチルアミノ）-2,8-ジメチルフェノキサジン-5-イウムパークロレート

(87)

放射最大を示し、そして、同様に、スペクトルの赤色部分において吸収最大をもつ染料はスペクトルの近赤外部において放射最大を示す傾向がある。

本発明の一つの形において、発光帯域を形成する物質は、ELデバイスのカソードと正孔注入帯域の間に挿入されかつこれら両者と接触する一つの均質な層であることができる。代りの構成として、ホスト物質を含むがしかし蛍光物質を含まない別の層を発光帯域とカソードの間に挿入することができる。この追加の間挿有機電子注入層は任意の慣用形態をとることができるけれども、電子注入層と発光帯域形成層の両方が薄膜（>1μmの厚さ）の形で存在することが好ましく、そして、これらの層が発光帯域について上記した厚さよりも大きくない合計厚さをもつことが最も好ましい。

本発明のELデバイスの有機電界発光媒体は、少なくとも二つの独立した有機質層を含有する。このような層の少なくとも一つの層はカソードから注入される電子を輸送するための帯域を形成し、そして少なくとも一つの層はアノードから注入される

- FD-154 9-エチルアミノ-5-エチルイミノ-10-メチル-5H-ベンゾ（a）フェノキサゾニウムパークロレート  
FD-155 8-ヒドロキシ-1,3,6-ピレン-トリルスルホン酸三ナトリウム塩

多くの入手可能な部類の蛍光染料の選択が可能であるだけでなく、与えられた部類内でも、個々の染料の性質について広い選択幅がある。個々の染料の吸収最大と還元電位は置換基の選択を通じて変えることができる。染料の発色団を形成する共役部分が増すにつれて、染料の吸収最大は深色効果により長波長側へシフトすることができる。

放射最大は吸収最大に対して深色効果を有する。この深色効果によるシフトの度合は染料の部類の関数として変動し得るけれども、通常は最大放射の波長は最大吸収の波長と比べて25から125nm深色的にシフトせしめられる。したがって、近紫外において吸収最大を示す染料はほとんどすべての場合においてスペクトルの青色部分において最大放射を示す。スペクトルの青色部分において吸収最大を示す染料はスペクトルの緑色部分において

(88)

正孔を輸送するための帯域を形成する。先に引用した Van Slykeらの米国特許第 4,720,432号に特に詳しく教示されているように、後者の帯域はまた好ましくは少なくとも二つの層で形成される。一つの層はアノードと接触して正孔注入帯域を提供する。もう一つの層は、正孔注入帯域と電子輸送帯域の間におかれて正孔輸送帯域を提供する。本発明によるマトリクスアドレス方式有機ELデバイスの好ましい態様は、Van Slykeらによって教示されるように少なくとも三つの別々の有機層を用いるが、正孔注入帯域を形成する層または正孔輸送帯域を形成する層のどちらか一方を省略することができる、残りの層が両者の機能を果たすことができるであろうと考えられる。本発明の有機ELデバイスのより高い初期および持続性能水準は、以下に述べる別々の正孔注入層と正孔輸送層とを組合せて用いる場合に実現される。

ポリフィリン系化合物を含む層は好ましくは本発明のマトリクスアドレス有機ELデバイスの正孔注入帯域を形成する。ポリフィリン系化合物は

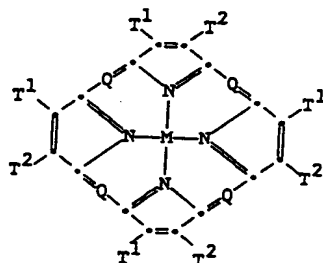
(89)

(90)

天然または合成の任意の化合物であり、ポルフィン自身を含めて、ポルフィン構造から誘導されるかそれを包含する。Adlerの米国特許第3,935,031号またはTangの米国特許第4,356,429号によって開示されるポルフィリン系化合物を任意に使用することができる。

好ましいポルフィリン系化合物は次の構造式(XVII)の化合物である：

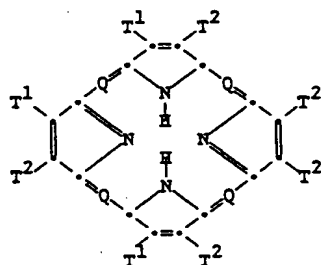
(XVIII)



ここに、Qは-N=または-C(R)=であり、Mは金属、金属酸化物、あるいはハロゲン化金

(91)

(IXX)



有用なポルフィリン系化合物の高度に好ましい例は無金属フタロシアニンおよび金属含有フタロシアニンである。一般的にはポルフィリン系化合物および特定のフタロシアニンはいかなる金属を含むことができるが、その金属は好ましくは2もしくはそれより大きい正の原子価をもつ。好ましい金属の例は、コバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、ニッケルであり、そして特に銅、鉛および白金である。

有用なポルフィリン系化合物の典型例は次のも

(93)

属であり、

Rは水素、アルキル、アラルキル、アリールあるいはアルカリールであり、そして

T<sup>1</sup> および T<sup>2</sup> は水素を要するか、あるいは、一緒に組み合わせさせて不飽和六員環を完成し、また該六員環は例えばアルキルまたはハロゲンのような置換基を含むことができる。好ましい六員環は炭素、硫黄および窒素の環原子で形成されるものである。好ましいアルキル成分は1個から6個の炭素原子を含み、一方、フェニルは好ましいアリール成分を構成する。

代りの好ましい形において、ポルフィリン化合物は、次式(IXX)によって示されるとおり、金属原子を2個の水素で置換した点によって前記構造式(XVII)の化合物と異なる。

(92)

のである：

- |       |                                                 |
|-------|-------------------------------------------------|
| PC-1  | ポルフィン                                           |
| PC-2  | 1, 10, 13, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン-銅(II)      |
| PC-3  | 1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛(II)      |
| PC-4  | 5, 10, 15, 20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21H, 23H-ポルフィン |
| PC-5  | シリコン・フタロシアニンオキシライド                              |
| PC-6  | アルミニウム・フタロシアニングロライド                             |
| PC-7  | フタロシアニン(無金属)                                    |
| PC-8  | ジリチウムフタロシアニン                                    |
| PC-9  | 銅テトラメチルフタロシアニン                                  |
| PC-10 | 銅フタロシアニン                                        |
| PC-11 | クロムフタロシアニンフルオライド                                |
| PC-12 | 亜鉛フタロシアニン                                       |
| PC-13 | 鉛フタロシアニン                                        |
| PC-14 | チタンフタロシアニンオキシライド                                |
| PC-15 | マグネシウムフタロシアニン                                   |
| PC-16 | 銅オクタメチルフタロシアニン                                  |

(94)

有機ELデバイスの正孔輸送層は少くとも一つの正孔輸送芳香族第3アミンを含み、また、この場合、後者は、少くとも一つが芳香族環の一員である炭素原子へのみ結合している少くとも一つの3価窒素原子を含む化合物であると理解される。一つの形において、その芳香族第3アミンはモノアリアルアミン、ジアリアルアミン、トリアリアルアミンあるいはポリマー状アリアルアミンのようなアリアルアミンである。モノマー状トリアリアルアミンの例は Klupfelらの米国特許第3,180,730号によって解説されている。ビニル基またはビニレン基で以て置換され、そして／または少くとも一つの活性水素含有基を含む他の適当なトリアリアルアミンはBrantleyらの米国特許第 3,567,450号および同第 3,658,520号によって開示されている。

芳香族第3アミンの好ましい部類は少くとも2個の芳香族第3アミン成分を含むものである。このような化合物は次の構造式 (XX) によって表わされるものを含み、

(XX)

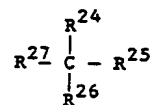


ここに、 $Q^1$  と  $Q^2$  は独立に芳香族第3アミン成分であり、そして

G は例えばアリーレン、シクロアルキレンあるいはアルキレン基のような結合基、あるいは炭素-炭素結合である。

前記構造式 (XX) を満たしかつ2個のトリアリアルアミン成分を含むトリアリアルアミンの特に好ましい部類は次の構造式 (XXI) を満たすものである：

(XXI)



ここに、

$R^{24}$  と  $R^{25}$  は各々独立に水素原子、アリアル基、

(95)

あるいはアルキル基を表わすか、 $R^{24}$  と  $R^{25}$  は一緒になって環状アルキル基を完成する原子を表わし、

$R^{26}$  と  $R^{27}$  は各々独立にアリアル基を表わし、そしてこのアリアル基はさらに次の構造式 (XXII) によって示されるとおりジアリアル置換アミノ基で以て置換されており、

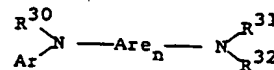
(XXII)



ここに、 $R^{28}$  と  $R^{29}$  は独立に選ばれるアリアル基である。

芳香族第3アミンのもう一つの好ましい部類はテトラアリアルジアミンである。好ましいテトラジアリアルジアミンは、アリーレン基を通して連結される、例えば前式 (XXII) によって示されるような2個のジアリアルアミノ基を含む。好ましいテトラアリアルジアミンは次式 (XXIII) によって表わされるものを包含する：

(XXIII)



ここに、 $Ar_n$  はアリーレン基であり、

n は1から4の整数であり、そして

$Ar$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  および  $R^{32}$  は独立に選ばれるアリアル基である。

前記構造式 (XX)、(XXI)、(XXII)、および (XXIII) の各種のアルキル、アリアルおよびアリーレン成分は各々さらに置換基を含有することができる。代表的な置換基は、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アリアルオキシ基、そして例えばフルオライド、クロライドおよびブロマイドのようなハロゲンを包含する。各種のアルキル成分およびアルキレン成分は通常約1個から6個の炭素原子を含有する。シクロアルキル成分は3個から約10個の炭素原子を含むことができるが、しかし、通常5個、6個または7個の環炭素原子を含むことができ、例えば、シクロペンチル、シ

(97)

(98)

クロヘキシルおよびシクロヘプチルの環構造を含むことができる。アリール成分およびアリーレン成分は好ましくはフェニル成分およびフェニレン成分である。

有機電界発光媒体の正孔輸送層の全体を単一の芳香族第3アミンから形成することができるが、安定性の増大は芳香族第3アミンの組合せを使用することによって実現することができるということが、本発明のさらに一つの認識である。とりわけ、例えば式(XXI)を満たすトリアリールアミンのようなトリアリールアミンを例えば式(XXII)によって示されるようなテトラリールジアミンと組合せて用いることが有利であり得ることが観察された。トリアリールアミンをテトラリールアミンと組合せて用いる時、後者はトリアリールアミンと電子注入及び輸送層の間に挿入される層として配置される。

代表的な有用な芳香族第3アミンは Berwickらの米国特許第 4,175,960号および Van Slykeらの米国特許第 4,539,507号によって開示されている。

Berwickらはさらに、有用な正孔輸送化合物として、上記開示のジアリールアミンおよびトリアリールアミンの環架橋変種と見ることができる種々のN-置換カルバゾールを開示している。

有用な芳香族第3アミンの例は次のものである：

- ATA-1 1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン  
ATA-2 1,1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン  
ATA-3 4,4'-ビス(ジフェニルアミノ)クオードリフェニル  
ATA-4 ビス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン  
ATA-5 N,N,N-トリ(p-トリル)アミン  
ATA-6 4-(ジ-p-トリルアミノ)-4'-(4-(ジ-p-トリルアミノ)スチル)スチルベン  
ATA-7 N,N,N',N'-テトラ-p-トリル-4,4'-ジアミノビフェニル  
ATA-8 N,N,N',N'-テトラフェニル-4,4'-ジアミノビフェニル  
ATA-9 N-フェニルカルバゾール  
ATA-10 ポリ(N-ビニルカルバゾール)

(99)

(100)

常用の電子注入及び輸送化合物のどれでもカソードと隣接する有機電界発光媒体の層を形成する際に用いることができる。この層は、例えばアントラセン、ナフタレン、フェナンスレン、ピレン、クリセンおよびベリレン、並びに、例えばGurneeらの米国特許第 3,172,862号、Gurneeの米国特許第 3,173,050号、Dresner, "Double Injection Electroluminescence in Anthracene", RCA Review, 30巻、322-334ページ、1969年、および、先に引用の Dresnerの米国特許第 3,710,167号によって例示されているような約8個までの縮合環を含むその他の縮合環発光物質のような歴史的に教示されている発光物質によって形成することができる。このような縮合環電界発光物質は自体薄膜(<1μ)の形成に適合せず、従って最高で到達し得るELデバイスの性能水準の達成に不向きであるけれども、かかる電界発光物質を組み入れた、有機ELデバイスは、それを本発明に従って構成する時、従来のELデバイスと比べて性能と安定性において改をす。

(101)

本発明のマトリクスアドレス方式の有機ELデバイスにおいて、有機電界発光媒体の合計の厚みを1μ(10000オングストローム)未満に制限することによって、電極間で比較的低い電圧を用いながら、有効な光放射に対応する電流密度を保つことが可能である。1μ未満の厚さにおいて、20ボルトの印加電圧は2×10<sup>4</sup>ボルト/cmよりも大きい電界電位をもたらす、これは有効な光放射に対応する。有機電界発光媒体の厚さの大きさの低減の程度(0.1μまたは1000オングストロームへ)は、印加電圧をさらに減らし、そして/あるいは電界電位を増やし、従って電流密度を増やすが、デバイス構成の可能性の範囲内に十分に含まれる。

有機電界発光媒体が果たす一つの機能は、絶縁性障壁(バリア)を提供して、ELデバイスの電氣的バイアス印加時において電極の短絡を防ぐことである。有機電界発光媒体を貫通して延在する単一のピンホールすらも短絡をおこさせるであろう。三つの重畳せる有機層の存在が、配列されている層におけるピンホール存在の機会を大いに減

(102)

らして、電極間の連続伝導路を提供する。これは、それ自体、被覆時のフィルム形成にとって理想的には適していない物質で以って有機電界発光媒体の層の一つ、さらには二つを形成することを可能ならしめ、一方では、許容できるELEDデバイス性能および信頼性もまた達成させるものである。

有機電界発光媒体を形成するのに好ましい物質は各々薄膜の形で製作でき、すなわち、0.5  $\mu$ mまたは5000オングストローム未満の厚さをもつ連続層として成膜できる。

有機電界発光媒体の層の一つもしくはそれ以上を溶剤塗布するとき、フィルム形成性ポリマー結合剤を活性物質と一緒に同時被着させて、例えばピンホールのような構造的欠陥をもたない一つの連続層を確保することが便宜である。結合剤は、もしも用いる場合には、もちろん、それ自体で高い絶縁強度、好ましくは少くとも約 $2 \times 10^4$  ボルト/cmの強度を示さねばならない。適当であるポリマーは広範囲の種類の既知の溶剤流延付加および縮合ポリマーから選ぶことができる。適当な付

(103)

アリアルジアミン層とから成ることができる)として、そしてキレート化オキシノイド化合物を電子注入及び輸送層として使用したとすると、約50から5000オングストロームの範囲にあるそれぞれの膜厚が推奨され、そして100から2000オングストロームの範囲の膜厚が好ましい。一般に、有機電界発光媒体の総体的厚みが少くとも約1000オングストロームであることが好ましい。

有機ELEDデバイスからアノードストリップを通して光を透過させることが意図される場合には、光透過性基板、例えば透明あるいは半透明なガラス板またはプラスチックフィルムの上に薄い電性ストリップを形成することによってこれを便宜に達成することができる。一つの形において、本発明の有機ELEDデバイスは、例えば先に引用の、Gurneeらの米国特許第 3,172,862号; Gurneeの米国特許第 3,173,050号; Dresner, "Double Injection Electroluminescence in Anthracene", RCA Review, 30巻、322-334ページ、1969年; および Dresnerの米国特許第 3,710,167号によって開示

(105)

加ポリマーの例は、スチレン、1-ブチルスチレン、N-ビニルカルバゾール、ビニルトルエン、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、アクリロニトリル、およびビニルアセテートのポリマーおよびコポリマー(ターポリマーを含む)である。適当な縮合ポリマーの例は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、およびポリスルホンである。活性物質の不必要な稀釈を避けるために、結合剤は、層を形成する物質の合計重量を基準にして50重量%未満に制限するのが好ましい。

有機電界発光媒体を形成する好ましい活性物質は各々フィルム形成物質であり、そして真空蒸着することができる。極めて薄い欠陥のない連続層をこの真空蒸着によって形成することができる。とりわけ、満足できるELEDデバイス性能をなおも実現させながら、約50オングストロームほどの薄い個々の層の厚さを存在させることができる。真空蒸着したポリフィリン系化合物を正孔注入層として、フィルム形成性芳香族第3アミンを正孔輸送層(これはさらにトリアリアルアミン層とテト

(104)

されるように、ガラス板上に被覆された錫酸化物またはインジウム錫酸化物から形成される光透過性アノードを含めるという歴史的慣行に従うことができる。基板として任意の光透過性ポリマーフィルムを使用できるが、Gillsonの米国特許第 2,733,367号および Swindellsの米国特許第 2,941,104号はこの目的のために特に選ばれるポリマーフィルムを開示している。

本願明細書で用いるとき、用語「光透過性」とは、層または要素がそれが受ける少くとも一つの波長の光の50%よりも多くを透過しかつ好ましくは少くとも100nm間隔にわたって光を透過することを単純に意味する。反射(非散乱性)および拡散(散乱性)の放射光は望ましいデバイス出力であるので、半透明物質と、透明または実質的に透明の物質の両方が有用である。大部分の場合において、有機ELEDデバイスの光透過性の層または要素はまた無色であるかもしくは中性光学濃度であり、すなわち、一つの波長域中での光の吸収が別の波長域と比べて著しく大きくないものである。

(106)

しかし、もちろん、光透過性電極支持体または別々の重畳せるフィルムまたは要素は、もしも必要ならば、放射トリミングフィルターとして作用するようにそれらの光吸収性を調節することができる。このような電極構成は、例えば Fleming の米国特許第 4,035,686 号によって開示されている。電極の光透過性導電性ストリップは、受けとる光の波長あるいはその倍数にほぼ等しい厚さで成膜される場合、干渉フィルターとして働くことができる。

歴史的慣行とは対照的に、一つの好ましい形において、本発明の有機 EL デバイスはアノードを通してでなくカソードを通して光を放射する。このことは、アノードが光透過性であるという要件からアノードを開放し、そして、事実、本発明のこの形においてアノードは光に対して好ましくは不透明である。不透明アノードはアノードの形成のための適当に高い仕事関数をもつ金属または金属の組合せから形成することができる。好ましいアノード金属は 4 エレクトロン・ボルト (eV) よ

り大きい仕事関数を有する。適当なアノード金属は以下で列挙する高 (> 4 eV) 仕事関数金属の中から選ぶことができる。不透明アノードは、支持体上の不透明な金属層から形成するかもしくは別の金属箔またはシートとして形成することができる。

本発明の有機 EL デバイスは、従来この目的に対して有用であることが教示されている。任意の高または低仕事関数金属を含めた任意の金属で構成されるカソードを用いることができる。予想されなかった加工上、性能上、そして安定性上の利点が、低仕事関数金属と少くとも一つの他の金属との組合せのカソードを形成することによって実現された。低仕事関数金属は、本願明細書において、4 eV よりも低い仕事関数をもつ金属として定義される。一般的には、金属の仕事関数が低ければ低いほど、有機電界発光媒体中への電子注入にとって必要とされる電圧が低くなる。しかし、最低仕事関数金属であるアルカリ金属は、反応性が大きすぎて、単純なデバイス形成および形成手順

(107)

で以て安定な EL デバイス性能を達成することができず、そして本発明の好ましいカソードから排除される (不純物濃度を別として)。

カソード用に利用できる低仕事関数金属 (アルカリ金属以外) を元素周期表の周期により以下に列挙する。これらの金属は 0.5 eV 仕事関数グループに分類される。ここに与えられている仕事関数はすべて、S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, N.Y., 1969 年、366 ページからのものである。

周 期	元 素	仕事関数, eV グループによる
2	ベリリウム	3.5 - 4.0
3	マグネシウム	3.5 - 4.0
4	カルシウム	2.5 - 3.0
	スカンジウム	3.0 - 3.5
	チタン	3.5 - 4.0
	マンガン	3.5 - 4.0
	ガリウム	3.5 - 4.0

(109)

(108)

5	ストロンチウム	2.0 - 2.5
	イットリウム	3.0 - 3.5
	インジウム	3.5 - 4.0
6	バリウム	~ 2.5
	ランタン	3.0 - 3.5
	セリウム	2.5 - 3.0
	プラセオジウム	2.5 - 3.0
	ネオジウム	3.0 - 3.5
	プロメシウム	3.0 - 3.5
	サマリウム	3.0 - 3.5
	ユーロビウム	2.5 - 3.0
	ガドリニウム	3.0 - 3.5
	テルビウム	3.0 - 3.5
	デイスプロシウム	3.0 - 3.5
	ホルミウム	3.0 - 3.5
	エルビウム	3.0 - 3.5
	ツーリウム	3.0 - 3.5
	イッテルビウム	2.5 - 3.0
	ルテチウム	3.0 - 3.5
	ハフニウム	~ 3.5

(110)

7	ラジウム	3.0 - 3.5
	アクチニウム	2.5 - 3.0
	トリウム	3.0 - 3.5
	ウラン	3.0 - 3.5

前記の列举内容から、利用できる低仕事関数金属はその大部分が第Ⅱa族あるいはアルカリ土類族の金属、第Ⅲ族金属（稀土類金属、すなわち、イットリウムおよびランタニドを含むが錒素とアルミニウムを除く）およびアクチニド族金属に属することが明らかである。アルカリ土類金属は、それらの入手の容易さ、低コスト、取扱いやすさ、および最小の環境・インパクトポテンシャル (adverses environmental impact potential) の故に、本発明のEしデバイスのカソードにおいて使用するための低仕事関数金属の好ましい部類を構成する。マグネシウムとカルシウムが特に好ましい。著しく高価ではあるが、含まれる第Ⅲ族金属、特に稀土類金属は類似の利点をもち、好ましい低仕事関数金属として特に推奨される。3.0から4.0 eVの範囲の仕事関数を示す低仕事関数金属はより

低い仕事関数を示す金属より一般的に安定であり、従って一般的に有利である。

カソードの 築において含まれる第二の金属はその主たる1目的としてカソードの安定性（貯蔵中および操作中の両方）を増大させることを有する。この第二の金属はアルカリ金属以外の任意の金属から選ぶことができる。この第二の金属は自体低仕事関数金属であることができ、従って4 eV未満の仕事関数をもつ先に列举した金属から選ぶことができ、先に論じた同じ選択が十分に応用できる。この第二の金属が低仕事関数を示すかぎりにおいて、この金属はもちろん、電子注入の容易化において第一の金属を補足することができる。

さもなければ、第二の金属は4 eVよりも大きい仕事関数をもつ各種の金属のどれかからでも選ぶことができる。かかる金属は、酸化に対してより抵抗性である元素を含み、従って金属元素としてより一般的に製作される。この第二金属は、それが加工されたままの有機Eしデバイス中で残留するかぎり、そのデバイスの安定性へ寄与する。

(111)

カソード用に利用可能のより高い仕事関数（4 eVまたはそれ以上）の金属を元素周期表の周期によって以下に列举する。これらの金属は0.5 eV仕事関数グループに分類される。

周 期	元 素	仕事関数, eVグループによる
2	硼素	~ 4.5
	炭素	4.5 - 5.0
3	アルミニウム	4.0 - 4.5
4	バナジウム	4.0 - 4.5
	クロム	4.5 - 5.0
	鉄	4.0 - 4.5
	コバルト	4.0 - 4.5
	ニッケル	~ 4.5
	銅	4.0 - 4.5
	亜鉛	4.0 - 4.5
	ゲルマニウム	4.5 - 5.0
	砒素	5.0 - 5.5
	セレン	4.5 - 5.0

(113)

(112)

5	モリブデン	4.0 - 4.5
	テクネチウム	4.0 - 4.5
	ルテニウム	4.5 - 5.0
	ロジウム	4.5 - 5.0
	パラジウム	4.5 - 5.0
	銀	4.0 - 4.5
	カドミウム	4.0 - 4.5
	錫	4.0 - 4.5
	アンチモン	4.0 - 4.5
	テルル	4.5 - 5.0
6	タンタル	4.0 - 4.5
	タングステン	~ 4.5
	レニウム	~ 5.0
	オスミウム	4.5 - 5.0
	イリジウム	5.5 - 6.0
	白金	5.5 - 6.0
	金	4.5 - 5.0
	水銀	~ 4.5
	鉛	~ 4.0
	ビスマス	4.0 - 4.5
	ポロニウム	4.5 - 5.0

(114)

4 eV またはそれ以上の仕事関数をもつ利用可能金属を列挙した前記記載から、注目すべきより高い仕事関数の金属はその大部分がアルミニウム、第Ⅰb族金属（銅、銀および金）、第Ⅳ、ⅤおよびⅥ族の金属、および第8族遷移金属、特にこの族の貴金属、によって占められることがわかる。アルミニウム、銅、銀、金、錫、鉛、ビスマス、テルルおよびアンチモンがカソード中へ組入れるための特に好ましいより高い仕事関数の第二金属である。

第二金属の選択をその仕事関数あるいは酸化安定性のいずれかを基準にして制限しないのにはいくつかの理由が存在する。第二の金属はカソードの極く少量成分にすぎない。第二の金属の主機能の一つは第一の低仕事関数金属を安定化することであり、そして、驚くべきことには、この第二の金属は自体の仕事関数および被酸化性と無関係にこの目的を達成する。

第二の金属が果たす第二の価値ある機能はカソードの厚みの関数としてカソードのシート抵抗を

(115)

著され、そしてより多くの金属が有機電界発光媒体上に被着される。有機ELデバイスを安定化し、薄膜カソードのシート抵抗を下げ、そして有機電界発光媒体による第一金属の受容を改善するという、第二金属の有効性は以下の実施例によって立証する。

上述の利点を達成するため、極く少量の第二金属が存在すればよい。実質的な改良を達成するため、カソードの合計金属原子の僅かに約0.1%が第二金属によって占められればよい。第二金属が自体低仕事関数金属である場合には、第一および第二金属の両者が低仕事関数金属であり、どちらが第一金属でありどちらが第二金属であるかという問題は問題ではない。例えば、カソード組成物は、カソード金属原子の約0.1%がある低仕事関数金属によって占められているものから合計金属原子の約0.1%が第2の低仕事関数金属によって占められているものまでの範囲にあることができる。好ましくは、二つの金属のうちの一つは存在する合計金属の少なくとも1%、最悪には少なくとも

(117)

下げることである。許容可能な低いシート抵抗水準(100オーム/㎠未満)が薄いカソードの厚さ(250オングストローム未満)において実現され得るので、高水準の光透過を示すカソードを形成することができる。100~400nm(好ましくは150~250nm)の範囲の厚さをもった光透過性カソードストリップが推奨される。この第二の金属では、許容できる低い抵抗水準と高い電子注入効率とをもつ高度に安定で薄い透明なカソードが達成可能である。このことは、ひいては、本発明の有機ELデバイスが光透過性カソードで形成されることを可能とし(ただし必要とするものではない)、そして有機ELデバイスが電極領域を介した光放射を達成するために光透過性アノードを有することの必要性を排除するものである。

第二の金属が果たすことが観察されている第三の価値ある機能は、ELデバイスの有機電界発光媒体上への第一金属の真空蒸着を補助することである。真空蒸着において、第二の金属も被着される時には、より少ない金属が真空室の壁面上に被

(116)

2%を占める。

第二の金属が比較的高い(少なくとも4.0 eV)仕事関数の金属である時には、低仕事関数金属は好ましくはカソードの合計金属原子の50%よりも多くを占める。これは、カソードによる電子注入効率における低下を避けるためであり、しかしまた、第二の金属添加の利点はその第二の金属がカソードの合計金属原子の20%未満を占める時に本質的に実現されるということも観察に基いて予測される。

以上の論議はカソードを形成する金属の二成分の組合せに関してなされたものであるが、希望する場合には、3種、4種、さらにはそれより多数の金属の組合せが可能でありかつ使用できることが、もちろん予想される。上記した第一の金属の割合は低仕事関数金属の任意の便宜的組合せによって占められることができ、そして第二の金属の割合は高および/または低仕事関数金属の任意の組合せによって占められることができる。

第二の金属は電気伝導性の向上のために依存さ

(118)



れ得るが、それらの金属はカソード金属の合計の小割合であるので、これらの金属が電気伝導性の形で存在することを不必要にする。第二の金属は、化合物（例えば、鉛、錫、またはアンチモンのテルル化物）として、あるいは例えば1種類もしくはそれ以上の金属酸化物または塩の形のような酸化された形で、存在することができる。第一の低仕事関数金属は、それらの金属がカソード金属の主要割合を占め、かつ電気伝導にとって頼りにされるので、元素状形態で用いられるのが好ましく、ただし、若干の酸化が経時的におこってもよい。

第一の金属単独を基板上または有機電界発光媒体上へ被着させる際、溶液からであっても、あるいは好ましくは蒸気相からであっても、第一の金属の初期の空間的に分離された被着物はその後の被着のための核を形成する。引き続き被着によってこれらの核が微結晶へと成長せしめられる。その結果は微結晶の不均等でランダムな分布であり、不均質カソードが得られる。この核形成および成長段階の少なくとも一段階、そして好ましくはその

両方の段階の間で第二の金属を提供することにより、単一元素が提供する高度の対称性が低減せしめられる。二つの物質は正確に同じ晶癖と寸法をもつ結晶セルを形成することがないので、第二の金属はどれでも対称度を低減し、少くともある程度まで微結晶の成長を遅延させる。第一および第二の金属が区別できる結晶晶癖をもつ場合には、空間的対称性はさらに減らされ、微結晶の成長はさらに遅延させられる。微結晶の成長を遅延させることは追加的な核形成部位の形成に好都合である。このようにして、被着部位の数が増加し、より均質なコーティングが達成される。

金属の特定の選択に応じて、第二の金属は、それが基板とより相容性である場合には、不釣り合いの数の核形成部位をつくり出すことができ、次いで第一の金属がこれらの核形成部位において沈着する。このような機構は、もしも事実ならば、第二の金属が存在する場合に、第一の金属が基板によって受理される効率は著しく増進されるという観察を説明するかもしれない。例えば、第二の金

(119)

属が同時被着されつつある時には、真空室の壁上で第一の金属のより少ない被着がおこるということが観察された。

カソードの第一および第二の金属は、同時被着される場合、均密にまぜ合わされる。すなわち、第一の金属あるいは第二の金属の被着がどちらも、残りの金属の少くとも一部が被着せしめられる前に完了することがない。第一および第二の金属の同時被着が一般的に有利である。さもないれば、第一および第二の金属を順次増分的に被着させることができ、これは並流被着に近似し得る。

必要とされるわけではないが、カソードは、それを一たん形成した後に後処理を行うことができる。例えば、カソードを基板の安定性限度内で還元雰囲気中で加熱してもよい。ワイヤボンディングあるいはデバイスの封止という慣用的付加工程のようなその他の作業も実施することができる。

#### 〔実施例〕

本発明のマトリクスアドレス方式の有機ELデ

(121)

(120)

バイスの製作を以下の実施例で具体的に説明する。  
**実施例**

a) ガラス上にインジウム錫酸化物(ITO)層を有してなるアノード材料の透明シートをその寸法が10cm×10cmである正方形に切断した。この金属コーティングを0.05μmのアルミナ研磨剤で2,3分間にわたって研磨し、引き続きイソプロピルアルコール及び蒸留水の1:1(容積)混合物中で超音波洗浄し、そして次にイソプロピルアルコールで洗浄し、そして窒素を吹き付けて乾燥した。その後、金属層の変形加工を行い、幅が275μmで中心間の間隔が400μm未満である薄膜平行アノードストリップの層を形成した。

b) 次いで、芳香族第3アミン、1,1-ビス(4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル)シクロヘキサンの正孔注入及び輸送層(膜厚750Å)をアノードストリップの上に被着させた。この被着は、タングステンフィラメントによって加熱された石英ボートからのソース材料を蒸着することによって実施した。

(122)

c) 発光帯域を構成する電子注入及び輸送層を正孔注入及び輸送層の上に被着させた。アルミニウムトリソキシシン(CO-1)をホスト物質として使用し、タングステンフィラメントによって加熱された石英ボートから蒸着させた。

d) 原子比が10:1であるMg及びInのカソード層をその膜厚が0.22 $\mu$ mとなるまで発光帯域の最上層の上に被着させた。

e) 次に、カソード層をアノードストリップの方向とは垂直の方向にホトリソグラフィーでパターンニングして、幅275 $\mu$ mの平行ストリップを得た。ホトレジスト組成物は光重合及び架橋が可能な単量体、トリス(2-アクリロイルエチル)-1,3,5-ベンゼントリカルボキシレートであった。この単量体をフリーラジカルメカニズムによって重合させ、その際、増感剤と活性剤の反応を通じてフリーラジカルを発生させた。パターンニング工程は次の通りである:

1) 単量体をその溶媒である2-エトキシエタノールからパターンニングした。

(123)

b) 有機電界発光媒体を無傷のまま保つ溶媒を使用する。

c) 常用のシャドーマスク法で可能なよりもより一層大きな面積をパターンニングできる。

d) シャドーマスクを用いるよりもかなり小さいピクセルサイズ、例えば300 $\mu$ m未満、が可能となる。さらに詳しく述べると、ピクセルサイズは、好ましい態様において、エッジ長さで200 $\mu$ m未満、より好ましくは50 $\mu$ m未満であることができる。同じように、ストリップの中心間間隔を400 $\mu$ mのオーダーとすることができ、あるいはストリップ幅がより狭い場合には上記よりもさらに狭くすることができ、例えば好ましくは300 $\mu$ m未満、最適には100 $\mu$ m未満であり、したがって、これに対応してより小さなピクセルを形成することができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、公知なデバイスの最も望ましい特徴と非常に小さなピクセル領域の形成を可能ならしめるマトリクスアドレス電極パターンとを

(125)

2) 単量体層を所望のパターンを与えるプロキシミティマスクを介してUV光に露光した。

3) アレイを2-エトキシエタノール中に数秒間にわたって浸漬することによって、未露光域内の非架橋の単量体を除去した。

4) 次に、アレイを100:1水:硫酸溶液からなる酸エッチング浴中に浸漬することによって、得られた露出金属を除去した。

5) エッチング後、アレイを水中ですすぎ、そして余分の水を除くために回転させた。第1図に示したような最終パターン化アレイが得られた。このアレイにおいて、約275 $\mu$ mのピクセルサイズをもった3.8cm $\times$ 3.8cmの活性セル領域の上に100ライン $\times$ 100ラインのアレイが形成され、また、アノード及びカソードストリップの中心間の間隔は約375 $\mu$ mであった。

上記の実施例で説明したような手法を用いた結果、例えば以下に列挙するようないくつかの重要な利点を得られた:

a) 簡単なホトリソグラフィーを使用する。

(124)

組み合わせて有してなる有機電界発光デバイスが成功裡に提供される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のELデバイスの1態様をその一部分について略示した拡大斜視図であり、そして

第2図及び第3図は、それぞれ、本発明のELデバイスの1態様において用いられる個々のピクセルを略示した拡大断面図である。

なお、これらの図面を略示した理由は、それぞれの層が非常に薄く、また、これらの層を正しい縮尺で示すには層の膜厚の差が大きすぎたからである。

図中、100は電界発光デバイスであり、102、104及び106はストリップであり、108は絶縁性支持体であり、200はデバイスであり、203はストリップの断面であり、205及び207は層であり、209はカソードのストリップ部分であり、300はデバイスであり、301はアノードのストリップであり、305及び307は層であり、そして309はカ

(126)

ソードのストリップである。

特許出願人

イーストマン コダック カンパニー

特許出願代理人

弁理士 青 木 朗

弁理士 石 田 敬

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也

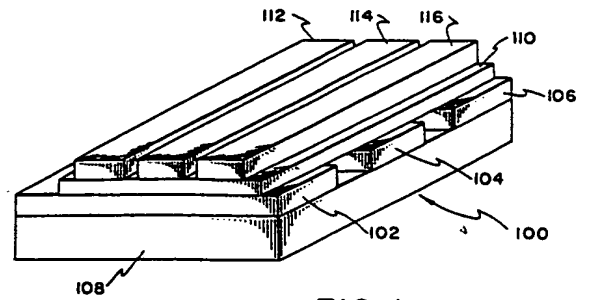


FIG. 1

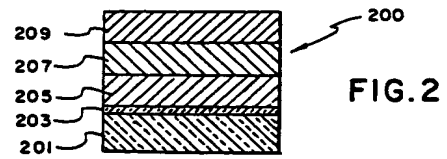


FIG. 2

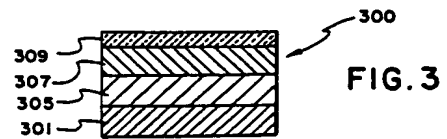


FIG. 3

(127)